ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

UNIVERSITY OF HAWAII
APR 14 '52

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

83. BAND, 1. HEFT
MIT 40 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. FEBRUAR 1952)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1952

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 28. II., 13. u. 27. III., 24. IV., 8. V., 5. u. 9. VI. 1952

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein: Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. 80, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

83. Band / 1. Heft

Seite

Ziegler, E., H. Kaufmann, W. Klementschitz und **N. Kreisel.** Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.** Eine einfache Synthese mehrfach substituierter Äthane. II. Mitt. 1

Wacek, A. und **F. Zeisler.** Über die Synthese von 2, 3-Methyl-phenyl-cumaron, bzw. 2,3-Phenyl-methyl-cumaron und deren oxydative Sprengung. Modellversuche zur Ligninoxydation 5

Pongratz, A. und **K. L. Zirm.** Zur Kenntnis des Trimethylhydrochinons 13

Kratzl, K. und **E. Kvasnicka.** Zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate. I. Mitt. 18

Wessely, F., H. Eibl und **G. Friedrich.** Über alkylierte p-Aminosalizylsäuren 24

Schmid, L. und **H. Czerny.** Reaktion von 2-Aminopyridin mit Chinonen 31

Kleinert, Th. und **Marietta Floriantschitsch.** Zur Kenntnis von Buchen-Sulfitablaugen. (Kurze Mitt.) 36

Hromatka, O. und **C. Skopalik.** Über das Triäthylendiamin (Bicyclo-[2,2,2]-1,4-diaza-octan). IV. Mitt. 38

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Eine einfache Synthese mehrfach substituierter Äthane.

II. Mitteilung: Zur Struktur des Dichlorvinyl-phenyläthers.

Von

E. Ziegler[1], H. Kaufmann, W. Klementschitz und N. Kreisel.

Mikroanalysen: E. Wiesenberger.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

In der I. Mitteilung[2] dieser Reihe wurde die Umsetzung von Trichloräthylen mit Natriumphenolat im Autoklaven bei Temperaturen um 175 bis 185° (4 Stdn.) zu einem Dichlorvinyl-phenyläther beschrieben und gezeigt, daß dieser Äther mit Phenol unter Bildung von 1,1,2,2-Tetra-(p-oxyphenyl)-äthan (X) reagiert. Ferner wurde festgestellt, daß diese bemerkenswerte Reaktion über einen Trichloräthyl-phenyläther als reaktives Zwischenprodukt verläuft.

Unabhängig davon beschrieb die *Ciba A. G.*[3], Basel, ein Verfahren zur Darstellung des erwähnten Dichlorvinyl-phenyläthers, welches in einer Umsetzung von Trichloräthylen mit Natriumphenolat in Gegenwart hydroxylierter Lösungsmittel im geschlossenen Gefäß bei 120 bis 130° besteht. In diesem Fall kann z. B. in Gegenwart von Alkohol der Äther bei einer Reaktionszeit von etwa 20 bis 24 Stdn. in einer Ausbeute von 58 bis 62% erhalten werden[4].

Läßt man jedoch, wie neuere Versuche ergeben haben, Trichloräthylen, Natriumphenolat und Monoäthylglykoläther $^1/_2$ Std. bei 150° im Autoklaven aufeinander einwirken, dann entsteht der gewünschte

---

[1] Herrn Prof. Dr. *Alois Zinke*, Vorstand des Institutes für organische und pharmazeutische Chemie der Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet.

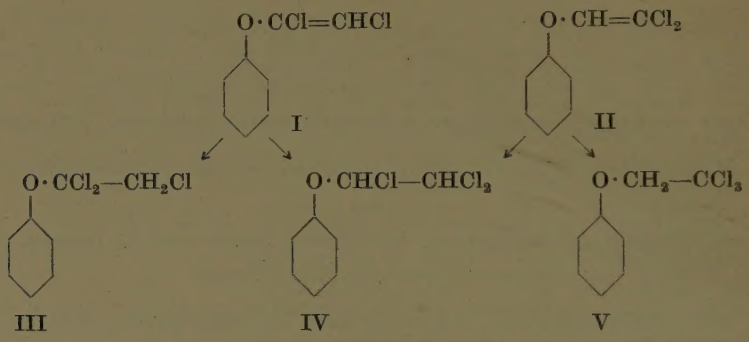
[2] *E. Ziegler* und *W. Klementschitz*, Mh. Chem. 81, 1113 (1950).

[3] Chem. Abstr. 43, 7045, 7966 (1949); Brit. P. 617820 bzw. Swiss. P. 249117.

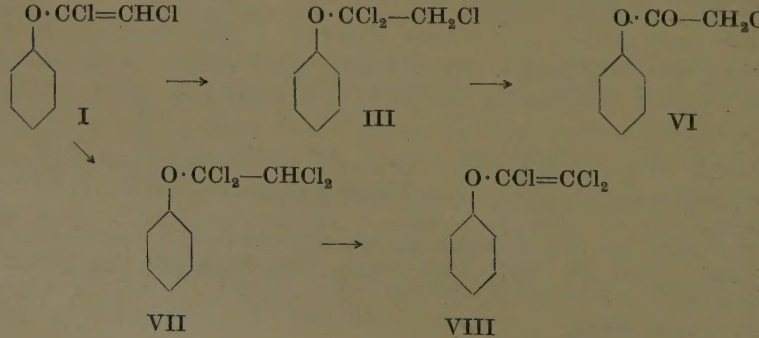
[4] Privatmitteilung.

Äther in einer Ausbeute von über 65%. Nach dem älteren Verfahren[2] bildeten sich im günstigsten Falle nur 20% an Äther.

Auf Grund der Synthese sind für den Dichlorvinyl-phenyläther zwei Strukturen in Betracht zu ziehen, und zwar die eines α,β- und die eines β,β-Dichlorvinyl-phenyläthers (I und II).

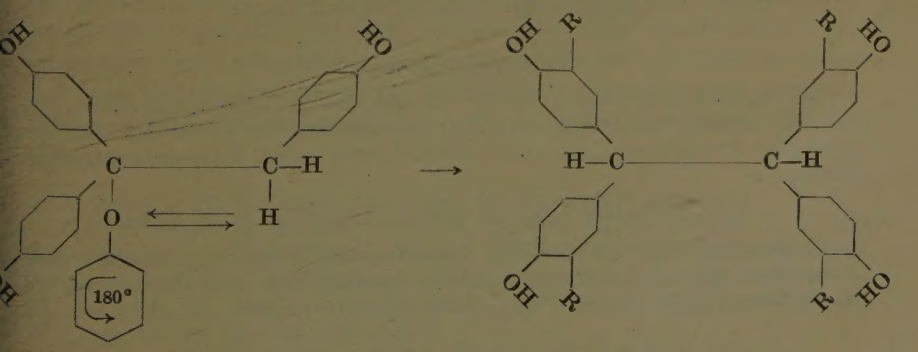


Welche die zutreffende ist, konnte bisher nicht entschieden werden. Die Struktur des Trichloräthyl-phenyläthers als α,β,β-Trichlorderivat (IV) schien hingegen gesichert zu sein, da diese Verteilung der Chloratome recht plausibel die Entstehung des symmetrisch gebauten Tetra-(p-oxyphenyl)-äthans (X) aus IV und Phenol dartun läßt. Eine in der jüngsten Zeit gemachte Beobachtung spricht aber dafür, daß dem HCl-Anlagerungsprodukt die Struktur III zukommt. Diese Aussage wird begründet mit dem Verhalten des Trichloräthyl-phenyläthers gegenüber wäßrigen organischen Säuren, die diese Verbindung zum Chloressigsäurephenylester (VI) hydrolysieren. Salzsäure spaltet jedoch bis zum Phenol. Da der α,α,β-Trichloräthyl-phenyläther (III) nur aus I entstanden sein kann, kommt dem Vinyläther die Struktur eines α,β-Dichlorderivates I zu. Diese Schlußfolgerungen lassen erkennen, daß die Anlagerung von HCl an I nach der Regel von *Markownikow* verläuft.



Chlor wird an I unter Bildung von $\alpha,\alpha,\beta,\beta$-Tetrachloräthyl-phenyläther (VII) angelagert, welcher bei seiner Siedetemperatur leicht HCl abgibt; im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ist der Tetrachloräther VII jedoch sehr beständig und unzersetzlich destillierbar. Das hierbei entstehende Produkt ist mit dem bereits bekannten α,β,β-Trichlorvinylphenyläther[5] (VIII) identisch. Diese Reaktionsfolge läßt jedoch keinen bindenden Schluß auf die Struktur von I zu, da im Prinzip VIII auch aus II entstehen könnte.

Mit der strukturellen Festlegung des HCl-Anlagerungsproduktes als α,α,β-Trichloräthyl-phenyläther (III) erscheint dessen Reaktion mit Phenol zum Tetra-(p-oxyphenyl)-äthan X in einem anderen Licht. Es ist vor allem damit zu rechnen, daß die Primärreaktion an den α-Chloratomen in III, die sich ja so reaktionsfähig erwiesen, einsetzt. Ob es anschließend sofort zu einer Umlagerung kommt oder vorher noch das β-ständige Chloratom mit Phenol in Reaktion tritt, kann derzeit nicht gesagt werden. Ein eventuell intermediär sich bildender tertiärer Phenolalkyläther IX könnte allerdings große Neigung zu einer Umlagerung zeigen, was in Parallele mit bereits bekannten Beobachtungen[6] stünde. Mit dieser Ätherumlagerung müßte, rein schematisch betrachtet, ein Platzwechsel zwischen einem H-Atom und dem Phenolrest gekoppelt sein. Letzterer Vorgang erinnert an die Retropinakolinumlagerung und würde zweifelsohne durch das dauernd freiwerdende HCl-Gas gefördert werden. Der Fall kompliziert sich aber noch durch Beobachtungen, die zeigen, daß oft der ursprüngliche Phenolkern durch einen substituierten Phenolkern verdrängt werden kann. So entsteht z. B. bei der Umsetzung des α,α,β-Trichloräthyl-phenyläthers (III) mit o-Kresol ein symmetrisch gebautes Vierkernprodukt XI, das nur Kresylkerne enthält.



IX X, R = H XI, R = CH_3

[5] *A. Michael*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 846 (1886).

[6] *G.-M. Schwab*, Handbuch der Katalyse, Bd. VII/1, S. 273. Wien: Springer-Verlag. 1943.

Es sind uns aber auch Reaktionen bekannt, bei welchen mit Sicherheit der ursprüngliche Phenolkern im Molekülverband verbleibt. Auf diese Erscheinungen soll aber erst dann näher eingegangen werden, wenn ein umfassenderes Versuchsmaterial vorliegt.

Experimenteller Teil.

1. α,β-Dichlorvinyl-phenyläther (I).

116 g Natriumphenolat (1 Mol) wurden im Nickeleinsatz eines etwa 750 ccm fassenden Autoklaven mit 130 ccm Monoäthylglykoläther vermengt, dann 185 g Trichloräthylen ($1^1/_2$ Mol) zugegeben und das Gemisch auf 150° erhitzt. In diesem Bereich setzt anscheinend eine lebhafte Reaktion ein, denn die Temp. steigt plötzlich bis gegen 180° an. Nach Absinken der Temp. auf 150° wird die Reaktion unterbrochen und das Rohprodukt nach der bereits früher gegebenen Vorschrift[2] aufgearbeitet. Die Gesamtreaktionszeit beläuft sich auf rund $^1/_2$ Std. Ausbeute 125 g = 65%, bezogen auf eingesetztes Phenolat.

Bei einer Reaktionszeit von 24 Stdn. und einer Temp. von 120 bis 130° entstehen 22%, bei 130 bis 140° und 24 Stdn. etwa 42% an Äther I.

2. α,α,β,β-Tetrachloräthyl-phenyläther (VII).

17 g α,β-Dichlorvinyl-phenyläther (I) wurden mit Chlorgas unter Kühlung behandelt und das im Geruch an Zitronen erinnernde Rohprodukt der Vakuumdestillation unterworfen. $Sdp._{13}$ = 142 bis 144°. Ausbeute 18 g.

$C_8H_6OCl_4$. Ber. Cl 54,56. Gef. Cl 54,03.

3. α,β,β-Trichlorvinyl-phenyläther[5] (VIII).

Der vorher beschriebene Äther VII wurde unter Rückfluß in einem *Erlenmeyer*-Kölbchen etwa $^1/_2$ Std. zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der heftigen HCl-Entwicklung wurde das Rohprodukt destilliert. $Sdp._{15}$ = 112 bis 113°; Schmp. 25°.

$C_8H_5OCl_3$. Ber. Cl 47,59. Gef. Cl 47,31.

4. Chloracetyl-phenylester (VI).

2 g α,β-Dichlorvinyl-phenyläther wurden mit 95%iger Essigsäure 1 Std. auf 100° erhitzt, die Lösung mit H_2O versetzt und die allmählich kristallin werdende Abscheidung aus verd. Alkohol bzw. verd. Essigsäure gereinigt. Schmp. 41°.

$C_8H_2O_2Cl$. Ber. C 56,32, H 4,14. Gef. C 56,23, H 4,39.

Zum selben Ergebnis führt die Verseifung mit wäßr. Propionsäure. Beim Behandeln mit verd. HCl tritt jedoch Spaltung bis zum Phenol ein, das als Tribromphenol (Schmp. 94°) charakterisiert wurde.

Über die Synthese von 2,3-Methyl-phenyl-cumaron, bzw. 2,3-Phenyl-methyl-cumaron und deren oxydative Sprengung. Modellversuche zur Ligninoxydation*.

Von

A. Wacek und F. Zeisler.

Aus dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 2. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Nov. 1951.)

Nach dem Kondensationsschema *K. Freudenbergs* für Ligninbausteine vom Phenylpropantypus wären im Lignin teilweise Cumaransysteme zu erwarten[1]. Letztere gehen bekanntlich außerordentlich leicht in Cumaron über. Unter den thermischen Zersetzungsprodukten von Holz findet man in den neutralen Anteilen des Buchenholzteers tatsächlich Cumaron[2] bzw. substituierte Cumarone[3].

Bei der Kondensation von Phenolen mit Acyloinen entstehen Cumarone. Diese Reaktion wurde besonders von *O. Dischendorfer* und Mitarbeitern an vielen Beispielen untersucht[4], wobei als Acyloin das Benzoin verwendet wurde. Mit Phenol selbst wird in guter Ausbeute 2,3-Diphenyl-cumaron erhalten[5]. Bei einer Selbstkondensation des von *A. Hibbert* durch Alkoholyse aus dem Holz isolierten Ligninbausteines, des α-Oxy-propioguajakons, der gleichzeitig ein Phenol und ein Acyloin ist, wären gemischt aliphatisch-aromatisch substituierte Cumarone zu erwarten. Infolge des unsymmetrischen Baus des Acyloins können hier Isomere auftreten:

---

* Herrn Prof. Dr. *Alois Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

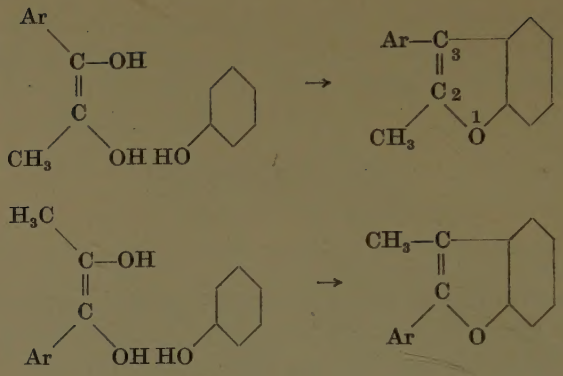
[1] *K. Freudenberg*, Tannin, Cellulose, Lignin, S. 136, Formel I, V und besonders VI. Berlin: Springer-Verlag. 1933. — Vgl. auch *G. Aulin-Erdtmann, A. Björkman, H. Erdtmann* und *S. E. Hägglund*, Svensk Papperstidn. **50**, Nr. 11 B, 81 (1947). — *K. Freudenberg, W. Siebert, W. Heimberger* und *R. Kraft*, Chem. Ber. **83**, 533 (1950).

[2] *H. Frankl*, Dissertation, Techn. Hochschule München (1914).

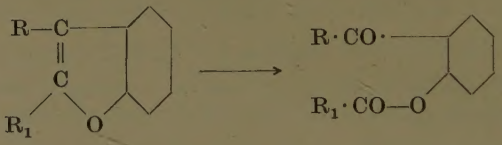
[3] *A. v. Wacek* und *E. Nittner*, Cellulosechemie **18**, 29 (1940).

[4] Vgl. dazu *O. Dischendorfer, H. Hinrichs* und *I. Schewtschenko*, Mh. Chem. **75**, 31 (1944). — *A. v. Wacek* und *D. Schroth*, Das Papier **4**, 410 (1950).

[5] *A. Wacek* und *H. Däubner-Rettenbacher*, Mh. Chem. **81**, 266 (1950).



Die Konstitutionsaufklärung solcher Cumarone erfolgt durch Oxydation vorwiegend mit Chromsäure[4], wobei der Furanring in der Weise aufgespalten wird, daß einerseits ein Keton, anderseits ein Säureester entsteht.



Um das Verhalten gemischt aliphatisch-aromatisch substituierter Cumarone bei verschiedenen Oxydationsverfahren und die Aufarbeitung solcher Oxydationsansätze untersuchen zu können, wollten wir als Modellsubstanzen die einfachsten Vertreter, nämlich 2,3-Methyl-phenyl-cumaron und 2,3-Phenyl-methylcumaron herstellen.

Es sind wohl eine große Anzahl in 2 *oder* 3 alkylierte oder arylierte und auch gemischte carboxylierte Cumarone bekannt, von den in 2 *und* 3 mit Kohlenwasserstoffresten substituierten ist aber *nur* das 2,3-Diphenyl-cumaron hergestellt worden[6] [5].

Für den Ringschluß des Furanringes sind bei den bekannten Synthesen alle drei Möglichkeiten der Verknüpfung, von C_2 mit O (I), von C_2 und C_3 (II) und von C_3 mit dem Ring (III), ausgenützt worden[7].

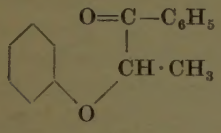
Für Reaktionen nach I waren im vorliegenden Falle die Ausgangsstoffe unbekannt und voraussichtlich schwer zugänglich, doch haben wir nach II und III etliche Synthesen mit zahlreichen Varianten ausgeführt, ohne allerdings auf diesen Wegen zu einem Erfolg zu gelangen.

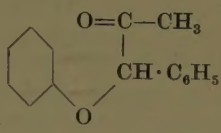
Nach III verlaufende Synthesen schienen besonders geeignet und

[6] *B. I. Arventi*, Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 598 (1936).

[7] *R. C. Elderfield* und *V. B. Meyer* in *R. C. Elderfield*, Heterocyclic Compounds, Bd. II, S. 3ff. John Wiley & Sons, Inc. London, Chapman & Hall. 1951.

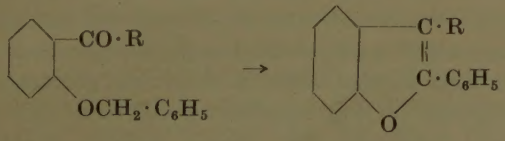
einfach zu sein, da durch Ringschluß der beiden Äther, α-Phenoxy-propiophenon (a) bzw. Phenoxyphenylaceton (b), die gewünschten Verbindungen zu erwarten waren.

a) 

b) 

Phenoxypropiophenon ist über das α-Brompropiophenon leicht und in guter Ausbeute erhältlich (Schmp. 77 bis 78°). Ein Ringschluß war aber trotz Anwendung verschiedenster Kondensationsmittel ($ZnCl_2$, H_2SO_4, B_2O_3) und auch bei höherer Temperatur im Bombenrohr nicht zu erreichen. Eine ähnliche Beobachtung machten auch *R. Stoermer* und *P. Altenstädt*[8] beim Phenoxyacetophenon, das auf keine Weise zum Ringschluß zu bringen war, während dieser beim Phenoxyaceton glatt und leicht durchgeführt werden konnte. Demnach wäre beim Äther b ein leichter Übergang in das Cumaron zu erhoffen gewesen. Zur Synthese des Äthers wurde α-Bromphenylaceton, das keine Destillation verträgt, als Rohöl mit Phenolat umgesetzt. Es wurden rund 40% d. Th. eines Öles erhalten, das bei 118 bis 120° (13 bis 14 mm) überging. Aber auch bei diesem mißlangen sämtliche Kondensationsversuche.

Reaktionen nach II, Ringschluß zwischen einer Carbonylgruppe am C_3 und einer verätherten Methylengruppe (C_2) nach dem allgemeinen Schema:



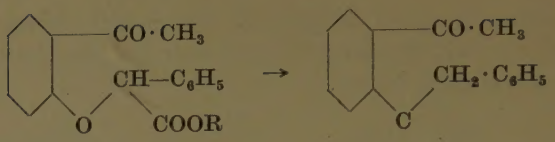
sind für verätherte Salicylaldehyde (R=H) bekannt, doch wurde bei analog mit o-Oxy-acetophenon ($R=CH_3$) durchgeführten Versuchen mit verschiedenen Kondensationsmitteln entweder keine Reaktion erzielt oder bei energischerer Einwirkung der Äther verseift.

Auch eine weitere Substitution der Methylengruppe durch Carboxyl, die bei Salicylaldehyd den Ringschluß erleichtert und die besonders von *Sin'iti Kawai*[9] angewandt wurde, führte beim o-Oxyacetophenon zu keinem Erfolg. Vor Ringschluß tritt Decarboxylierung ein und wir erhielten wieder den Benzyläther des Ketons:

---

[8] *R. Stoermer* und *P. Altenstädt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3561 (1902).

[9] *Sin'iti Kawai, Takao Nakamura* und *Noboru Sugiyama*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1146 (1939).



Schließlich wollten wir eine nachträgliche Einführung der Methoxylgruppe in das gut zugängliche 2-Phenyl-3-bromcumaron mit Jodmethyl und Natrium durchführen, wobei wir aber nur 2-Phenylcumaron zurückerhielten[10].

Wir versuchten nun eine Kondensation von α-Oxypropiophenon mit Phenol in gleicher Weise zu erreichen, wie sie mit Benzoin erzielt werden kann, wobei wir aber, wie schon erwähnt, ein Gemisch der zwei Isomeren zu erwarten hatten. Unter Anwendung eines großen Überschusses von Phenol und mit Borsäureanhydrid als Kondensationsmittel gelangten wir zu einem Produkt, das durch Wasserdampfdestillation bei verschiedenen Temperaturen und fraktionierte Destillation getrennt werden konnte und von dem sich eine Fraktion ($Sdp._{12}$ 175 bis 178°) als das gesuchte Gemisch der Isomeren erwies. Es wurde in einer Ausbeute von nicht ganz 25% d. Th. (auf α-Oxypropiophenon gerechnet) erhalten.

Bei oxydativer Sprengung des Furanringes mußten aus diesen Cumaronen einerseits das Benzoat des o-Oxyacetophenons, anderseits das Acetat des o-Oxybenzophenons erhalten werden. Das in Eisessig mit Chromsäure bei Zimmertemperatur oxydierte und mit Wasser ausgefällte Gemisch wurde anschließend verseift und auf Säuren und Oxyketone aufgearbeitet. Bei den Säuren wurde nur die durch Verseifung des Benzoats gebildete Benzoesäure bestimmt, auf die Bestimmung der durch Verseifung des Acetats entstehende Essigsäure aber verzichtet; von den Oxyketonen wurden beide zu ermitteln getrachtet.

Die Isolierung des o-Oxyacetophenons bereitete anfangs Schwierigkeiten, da es nicht kristallin ist. Durch Abtrennen der zuerst übergehenden Fraktion der gemischten Ketone und Überführung in das Phenylhydrazon konnte es aber schließlich gefaßt werden, womit der qualitative Beweis für das Vorliegen der beiden Isomeren im Cumarongemisch erbracht war.

Falls bei der Synthese der Cumarone die beiden Isomeren im Verhältnis 1 : 1 entstehen und sich dieses Verhältnis bei der Aufarbeitung des Kondensationssatzes zu den reinen Cumaronen nicht verschiebt, wäre 50% d. Th. die Maximalausbeute, die nach Oxydation von den einzelnen Ketonen zu erzielen wäre. Diese Ausbeute wurde beim o-Oxybenzophenon, das gut kristallisiert und leicht zu isolieren ist, in günstigen Fällen erreicht. Beim o-Oxyacetophenon sind die Ausbeuten

[10] Siehe auch *R. Stoermer*, Liebigs Ann. Chem. **312**, 252 (1900).

wesentlich schlechter, was aber wahrscheinlich nicht auf einen geringeren Gehalt des Cumarongemisches an 2-Phenyl-3-methyl-cumaron (verglichen mit den anderen Isomeren) und nur zum Teil auf die größeren Isolierungsschwierigkeiten des Ketons zurückzuführen ist. Wie wir uns durch Testversuche mit reinem o-Oxyacetophenonbenzoat überzeugten, werden bei gleicher oxydativer Behandlung (CrO_3) und analoger Aufarbeitung wie bei den Cumaronen nur 10 bis 30% d. Th. an o-Oxyacetophenonen zurückgewonnen.

Dies ist vielleicht für oxydative Abbauversuche mit Ligninkörpern von Bedeutung. Bei Vorliegen von in Stellung 3 methylierten Cumaronsystemen müßte mit schlechten Ausbeuten an diesen Spaltprodukten gerechnet werden.

Wir haben mit dem Cumarongemisch dann Oxydationen auch mit anderen Oxydationsmitteln und unter Bedingungen vorgenommen, wie sie sonst teilweise beim Ligninabbau üblich sind. Die Ergebnisse und die Ausbeuten an Spaltprodukten sind in der Tabelle 1 angeführt.

Wie die Ergebnisse zeigen, sind die Ausbeuten sehr stark von den Versuchsbedingungen und auch der Art der Aufarbeitung abhängig. Im allgemeinen entstehen 15 bis 20% harziger, zum großen Teil alkaliunlöslicher Nebenprodukte. Bei Oxydationen mit Natriumchlorit sind diese chlorhaltig. Auch bei Holzaufschlüssen mit Natriumchlorit werden bekanntlich Ligninbruchstücke erhalten, die einige Prozent Chlor aufweisen.

Experimenteller Teil.

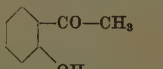
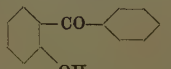
Synthese des Cumarongemisches.

Wir übergehen die vielen negativen Versuche zur Herstellung der einzelnen Komponenten und geben hier nur die Vorschrift zur Herstellung des Gemisches der Isomeren in bestmöglicher Ausbeute. 50 g α-Oxypropiophenon[11] werden in einem Weithals-*Erlenmeyer*-Kolben (1 l) mit 156 g Phenol (1 : 5 Mole) im Ölbad möglichst rasch auf 170 bis 180° erhitzt (Temp. in der Reaktionslösung). Ab 170° werden 50 g Borsäureanhydrid innerhalb 20 Min. in kleinen Portionen unter Rühren zugegeben. Bei jeder Zugabe erfolgt lebhaftes Aufschäumen. Die Temp. wird $3^1/_2$ Stdn. auf 170 bis 180° gehalten. Es entweicht Wasserdampf und etwas Borsäure und Phenol. Dann wird sofort in zirka 400 ccm Wasser gegossen, wobei das Reaktionsprodukt zu einem schmierigen bräunlichgelben Brei erstarrt. Nach Abkühlung wird in Äther aufgenommen und mit 5%iger Natronlauge durchgeschüttelt, bis sich alles in Äther bzw. Natronlauge gelöst hat. Die abgetrennte alkalische Lösung wird noch 2mal mit Äther durchgeschüttelt und die vereinigten Ätherlösungen werden mehrmals mit verd. Lauge nachgewaschen. Die so von allen phenolischen Anteilen befreite Lösung wird nach Abdestillieren des Äthers mit Wasserdampf behandelt.

Bei 100° geht eine kleine Menge Öl über. Nachdem zirka 500 ccm Wasser

[11] Hergestellt nach *K. v. Auwers, M. Ludwig* und *A. Müller*, Liebigs Ann. Chem. **526**, 149 (1936).

Tabelle 1.

Nr.	Oxydationsmoment	Rohester	Alkali unlöslich	Benzoesäure	Rohketone	Diese Rohketone enthalten		
								mit H_2O—Dampf nicht flüchtig
1	CrO_3	—	—	0,1 g rein = 8,54%	—	—	1,05 g = 55,18%	—
2	Peressigsäure ...	*5,16 g*, davon 2,05 g[12] verseift	0,35 g	0,12 g = 4,57%	—	—	0,6 g = 22,9%	—
3	CrO_3	—	1,57 g	0,88 g = 16,24%	4,74 g	0,59 g = 9,76%	3,78 g = 45,0%	0,37 g
4	$NaClO_2$ in der Wärme	—	1,72 g	0,5 g = 8,54%	5,21 g	0,70 g = 10,72%	2,83 g = 29,77%	1,68 g
5	$NaClO_2$ in der Kälte.....	—	2,13 g	0,8 g = 13,67%	6,00 g	0,82 g = 12,56%	3,53 g = 37,12%	1,65 g
6	Testversuche CrO_3:							
	a.....	—	—	—	—	0,34 g = 11,9%	—	—
	b	—	—	—	—	0,88 g = 31,88%	—	—
	c.....	—	(0,3 g)	—	—	0,54 g = 19,13%	—	—

[12] 2. Fraktion $Sdp._{12}$ 177 bis 210°.

überdestilliert sind, wird die Vorlage gewechselt und mit überhitztem Dampf (150°) weiterdestilliert, wobei ein schwerflüchtiges Öl (A) mitgeht. Es wurden zirka 8 l Destillat aufgefangen und dann die Temp. noch auf 200° gesteigert. In weiteren 7 l Destillat war noch etwas eines zähflüssigen Öles (B) vorhanden, von dem nach Aufarbeitung und Vakuumdestillation die höheren Fraktionen ($Sdp._{12-13}$ 195 bis 250°) teilweise kristallisierten (Schmp. 114 bis 115°). Die Substanzen wurden nicht näher untersucht. Als Rückstand der Wasserdampfdestillation verbleibt eine harzige Substanz.

Das Öl der Hauptfraktion (A) wurde in Äther aufgenommen, nach Trocknung aufgearbeitet und im Vak. destilliert (12 bis 13 mm). Nach geringem Vorlauf geht von 175 bis 179° ein gelbliches Öl über (17 g), das das gesuchte Cumarongemisch darstellt. Der Rückstand im Kolben war minimal.

Oxydationsversuche.

a) *Mit CrO_3.* Die Oxydationen mit CrO_3 wurden in chromsäurebeständigem Eisessig vorgenommen, Chromtrioxyd wurde 5% mehr als die theoretisch erforderliche Menge angewandt. Das Cumarongemisch wurde mit wenig Eisessig verdünnt (10 g Substanz, 2 g Eisessig) und unter guter Kühlung das in Essigsäure und wenig Wasser (6,25 g CrO_3, 25 g Essigsäure und 2 g Wasser) gelöste CrO_3 tropfenweise zugesetzt (Dauer: 1 Std.). Die Substanz soll möglichst in Lösung bleiben, die Temp. 40° nicht übersteigen. Dann wurde 4 bis 5 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Das Gemisch wurde hierauf mit Wasser in eine große Porzellanschale gespült, mit festem Natriumbikarbonat neutralisiert und dann mit Äther aufgenommen. Zur Trennung der Ätherschicht von der wäßrigen ist meist Alkoholzusatz nötig. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurden die rohen Ester der Oxyketone mit alkohol. Natronlauge (7,2 g NaOH, 150 ccm Alkohol) 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung des Alkohols wurde mit 10%iger Schwefelsäure angesäuert und in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde zuerst zur Extraktion der Säuren mehrmals mit Natriumbikarbonatlösung und dann zur Extraktion der Oxyketone mit 1 n NaOH ausgeschüttelt. Im Äther verblieben alkaliunlösliche Nebenprodukte bzw. eventuell unverändertes Ausgangsmaterial.

Dieser Rückstand betrug bei den einzelnen Versuchen zirka 15 bis 20% der eingesetzten Menge.

Die Lösungen der Säuren und der Oxyketone wurden nach Ansäuerung mit verd. Schwefelsäure in üblicher Weise ausgeäthert und aufgearbeitet. Die Menge roher Oxyketone betrug zirka 45 bis 60% des Ausgangsmaterials.

Die Trennung der Oxyketone erfolgte in der Weise, daß im Vak. im Ölbad auf 150 bis 155° erhitzt wurde und die bis zu dieser Temp. übergehenden Öle in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen wurden. Dieses rohe o-Oxyacetophenon wurde gewogen und dann mit verd. Essigsäure (1 : 1) herausgespült und mit Phenylhydrazin + Natriumacetat in das Phenylhydrazon übergeführt, das dann gut kristallisierte und nach gründlichem Waschen und Trocknen durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. In der Tabelle 1 sind die Ausbeuten an Roh-o-Oxyacetophenon angegeben.

Der im Kolben nach Abdestillieren des o-Oxyacetophenons verbleibende Rückstand wurde mit Äther in einen entsprechenden Kolben (500 ccm) übergeführt und nach Abtreiben des Äthers mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl erstarrt nach Impfen sofort und ist nahezu reines

o-Oxybenzophenon. In der Tabelle 1 sind die Ausbeuten an diesem abgesaugten und getrockneten Produkt angegeben.

Verschiedene Varianten dieser Aufarbeitung, besonders Versuche saurer Verseifung der Rohester mit Schwefelsäure, ergaben Schwierigkeiten bei der Trennung oder schlechtere Ausbeuten.

b) *Mit Peressigsäure.* 5 g Cumarongemisch wurden mit 22,1 g 17%iger Peressigsäure-Eisessiglösung unter Eiskühlung versetzt und 10 Tropfen einer 0,1 m Nickelacetatlösung hinzugefügt. Nach anfänglicher dunkelroter Färbung wird das Gemisch hellgelb, färbt sich aber nach einigen Stdn. wieder dunkelrot. Nach 6 Tagen wird KJ-Stärkepapier nicht mehr gebläut. Der Eisessig wurde darauf im Vak. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Obwohl in der ersten Fraktion ($Sdp._{12}$ = 174 bis 175°) teilweise Kristallisation auftrat, konnten die erhofften reinen Ester nicht isoliert werden. Die 2. Fraktion ($Sdp._{12}$ = 177 bis 210°; 2,03 g) wurde sauer verseift und die Lösung auf Säuren und Oxyketone aufgearbeitet. Es konnte Benzoesäure (0,12 g) und o-Oxybenzophenon (0,6 g) isoliert werden, das o-Oxyacetophenon konnte aus dieser kleinen Menge nicht gefaßt werden, doch verläuft der Oxydationsvorgang zweifellos in der gleichen Weise.

c) *Mit $NaClO_2$.* Mit Natriumchlorit wurden Oxydationen sowohl in der Wärme wie bei Zimmertemp. ausgeführt.

10 g Cumarongemisch werden in 30 g Eisessig gelöst und im Verlauf $^1/_2$ Std. tropfenweise mit einer Lösung von 5,4 g (83%igem) $NaClO_2$ in 6 g H_2O unter Eiskühlung versetzt. Dann wurde in einem Fall 15 Min. im Wasserbad auf 60° und nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemp. nochmals 4 Stdn. auf 60° erwärmt und mehrere Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Ein sich bald bildender, sehr geringer weißkristalliner Niederschlag ging bei diesen Operationen nicht mehr in Lösung und wurde abfiltriert. Er ist leicht wasserlöslich, wurde aber nicht näher untersucht. Das Filtrat wurde mit Natriumbikarbonat neutralisiert, in Äther aufgenommen, der Rückstand der Ätherlösung mit alkohol. Lauge wie bei a verseift und, wie dort angegeben, aufgearbeitet.

Im anderen Falle wurde auf jede Erwärmung verzichtet und nur bei Zimmertemp. 6 Tage stehengelassen. Die Ausbeuten waren in diesem Falle wesentlich besser.

Die im Äther verbleibenden alkoholunlöslichen Rückstände erwiesen sich bei Oxydationen mit Natriumchlorit als chlorhaltig.

Die in den Bikarbonatauszügen enthaltene Benzoesäure wurde nach Ansäuern und Ausäthern entweder sublimiert oder nach Wasserdampfdestillation des Ätherrückstandes nochmals in Äther aufgenommen und kristallisierte nach Trocknung der Lösung und Abtreiben des Äthers sofort aus.

Bei drei Blindversuchen behandelten wir reines Benzoat des o-Oxyacetophenons mit CrO_3 in Essigsäure (5 g Benzoat in 6 g Essigsäure + tropfenweise 3 g CrO_3 in 12 g Essigsäure und 1 g Wasser), a wurde $^1/_2$ Std. am Wasserbad erwärmt, b und c blieben mehrere Tage in der Kälte stehen. Die Verseifung erfolgte bei a und b mit alkohol. Lauge, bei c mit NaOH und Pyridin. Die Aufarbeitung nach der Verseifung wurde in allen Fällen dann in der schon geschilderten Weise vorgenommen. Man sieht, daß auch hier an und für sich geringfügige Änderungen der Versuchsbedingungen die Ausbeute sehr stark beeinflussen.

Die Versuche wurden mit Mitteln der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Zur Kenntnis des Trimethylhydrochinons[1].

Von

A. Pongratz und K. L. Zirm.

Aus dem Forschungslaboratorium der Lannacher Heilmittel G. m. b. H., Lannach/Stmk.

(Eingelangt am 5. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Nov. 1951.)

Nölting und *Baumann*[2] stellten durch Oxydation des Isoduridins mit Chromsäuregemisch Pseudocumochinon dar, welches durch Reduktion in das bei 169° schmelzende Hydrochinon verwandelt werden konnte. *R. Nietzki* und *J. Schneider*[3] synthetisierten Trimethylhydrochinon, indem sie Pseudocumol in 5-Stellung nitrierten, nach Reduktion durch Acetylierung die Aminogruppe schützten und die so erhaltene Acetaminoverbindung des Pseudocumols an den Stellen 3 und 6 neuerlich nitrierten; nach Verseifung der Acetylaminoverbindung wurde die Aminogruppe über das Diazoniumsalz eliminiert und die so gewonnene 3,6-Dinitroverbindung des Pseudocumols von neuem reduziert. Das auf diese Weise erhaltene Pseudocumylendiamin-3,6 läßt sich in verhältnismäßig guter Ausbeute zum Pseudocumochinon oxydieren, welches durch Reduktion schließlich Trimethylhydrochinon liefert. Dieser Weg ist sehr mühsam und umständlich.

Durch die grundlegenden Arbeiten von *Evans* und *Emerson*[4] sowie *E. Fernholz*[5], *W. John*[6], *P. Karrer*[7] und andere Autoren wurde die Konstitution des α-Tocopherols (Vitamin E) durch Abbau und Synthese geklärt. Gemäß diesen Befunden läßt sich α-Tocopherol durch Kondensation von Trimethylhydrochinon mit Phytylbromid gewinnen. Wir

[1] Herrn Prof. Dr. *A. Zinke*, Vorstand des Institutes für org. u. pharm. Chemie der Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet.

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 1152 (1885).

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1429 (1894).

[4] J. biol. Chemistry **113**, 319 (1936).

[5] J. Amer. chem. Soc. **60**, 700 (1936).

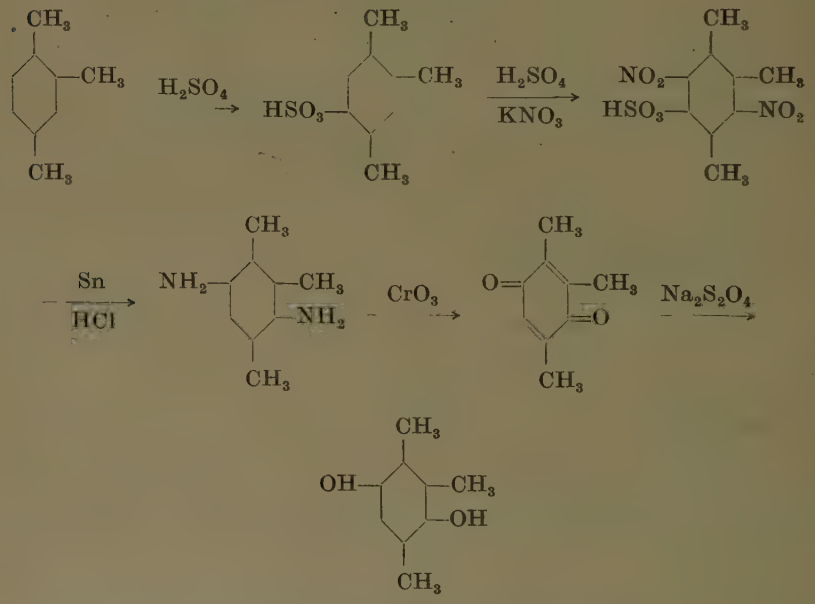
[6] D. R. P. 712745.

[7] Helv. chim. Acta **21**, 520 (1938).

glauben daher, daß unsere verbesserte Synthese[8] des Trimethylhydrochinons allgemeineres Interesse finden dürfte.

Wir haben den Weg der Herstellung von Trimethylhydrochinon dadurch wesentlich abgekürzt, daß wir die 5-Stellung im Pseudocumolmolekül durch die *Sulfogruppe* besetzt halten. In konzentriert schwefelsaurer Lösung wird die Pseudocumolsulfosäure mit Hilfe von Kaliumnitrat in berechneter Menge zur 3,6-Dinitro-5-pseudocumol-sulfosäure umgewandelt; durch Reduktion der Dinitrosulfosäure mittels Zinn und Salzsäure unter energischen Bedingungen erhalten wir nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff in guter Ausbeute Pseudocumylen-3,6-diamin. Es werden somit in einer Operation nicht nur die Nitrogruppen im gewünschten Sinne zu Aminogruppen reduziert, sondern auch die nunmehr überflüssige Sulfogruppe eliminiert.

Bei der Oxydation mittels Chromsäure in essigsaurer Lösung bildet sich aus dem Pseudocumylendiamin in etwa 60%iger Ausbeute der theoretisch möglichen Menge Pseudocumochinon; der Weg der Synthese wird durch die folgende Formelreihe veranschaulicht:



Aus dem Pseudocumochinon läßt sich durch Schütteln seiner benzolischen Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Natriumhydrosulfit in quantitativer Ausbeute das Trimethylhydrochinon isolieren.

Bei der Sulfonierung des Pseudocumols haben wir abweichend von

[8] Österr. P. A. Nr. A 5324-51/12 e² V v. 22. 10. 1951.

den Angaben von *O. Jacobsen*[9] nicht unter äußerer Wärmezufuhr sulfoniert, sondern lediglich die beim Zusammenbringen der Reaktionspartner auftretende Reaktionswärme ohne besondere Kühlung abstrahlen gelassen. Bei der Nitrierung der Pseudocumolsulfosäure in konz. Schwefelsäure mit Hilfe von Kaliumnitrat werden unter den angegebenen Bedingungen nur wenige Prozente der Sulfosäure entsulfoniert und in Trinitropseudocumol verwandelt.

Experimenteller Teil.

Das für die Synthese benötigte Pseudocumol haben wir zum Teil selbst hergestellt durch Fraktionieren eines Xylolnachlaufes, nachdem vorher die Cumaronharze mit 85%iger Schwefelsäure abgeschieden und das harzfreie Produkt der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde, zum anderen Teil verwendeten wir ein käufliches Produkt.

Pseudocumol-5-sulfosäure.

750 Vol.-Teile Pseudocumol (Sdp. 165 bis 166°) werden in einem geeigneten, mit 750 Vol.-Teilen konz. Schwefelsäure beschickten Gefäß innerhalb $^1/_2$ Std. in drei gleichen Anteilen eingetragen (man kann auch umgekehrt arbeiten); die Temp. steigt hierbei bis 75° an. Man rührt noch $1^1/_2$ Stdn. weiter, trägt dann 750 Teile gut zerkleinertes Eis ein und läßt nach gutem Durchrühren an kühlem Orte 24 Stdn. stehen. Nach dem Absaugen und Abpressen wird in der etwa 4fachen Menge Wasser gelöst, die Lösung gegebenenfalls filtriert und unter lebhaftem Rühren Kalilauge (D 1,50) bis zur deutlich alkalischen Reaktion einfließen gelassen. Nach 12 Stdn. ist der Ansatz zu einem dicken Brei erstarrt, der möglichst trocken gesaugt und zum Schluß mit Eiswasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen resultieren etwa 1300 Teile pseudocumolsulfosaures Kalium, das ist mehr als 90% der theor. möglichen Menge. Die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Sulfosäure schmilzt zwischen 110,5 und 112° (mit 1 Mol Kristallwasser).

3,6-Dinitro-pseudocumol-5-sulfosäure.

476 Gew.-Teile pseudocumolsulfosaures Kalium werden unter Rühren in der 12fachen Menge konz. Schwefelsäure gelöst, hierauf wird auf 10 bis 15° gekühlt und im Verlaufe von 2 Stdn. unter ständigem Rühren 404 Teile Kaliumnitratpulver eingetragen; man rührt hernach noch $1^1/_2$ Stdn., gießt auf etwa die 6fache Menge Eis, bezogen auf das sulfosaure Kalium, und läßt zur Beendigung der Abscheidung des Nitrokörpers 12 Stdn. an kühlem Ort stehen. Der feinkristalline Niederschlag wird filtriert, möglichst trocken gesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Hierbei bleibt das gebildete Trinitropseudocumol (zirka 3 bis 4% der Gesamtmenge) ungelöst. Ausbeute an Dinitropseudocumol zwei Drittel der theor. möglichen Menge. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, sie ist auch in Essigsäure löslich und wird aus beiden Lösungsmitteln in Form farbloser Plättchen kristallisiert erhalten. Sie zeigt im üblichen Intervall keinen Schmp., sondern verpufft beim Erhitzen unter starker Rußentwicklung. Die Substanz wurde in Form ihres Kaliumsalzes zur Analyse gebracht.

$C_9H_9O_7N_2SK$. Ber. N 8,54. Gef. N 8,03, 8,00.

[9] Liebigs Ann. Chem. **184**, 199 (1876).

Pseudocumylendiamin-3,6.

Die Reduktion der Dinitropseudocumolsulfosäure nimmt nur dann den erwünschten Verlauf, wenn das für die Reduktion dienende Zinn mit Salzsäure (1 : 1) auf etwa 106 bis 110° vorerhitzt wird. 58 Teile granuliertes Zinn werden mit 80 Vol.-Teilen Salzsäure erhitzt und in die nahezu siedende Lösung 29 Teile Dinitropseudocumolsulfosäure eingetragen. Es tritt ohne äußere Wärmezufuhr eine überaus lebhafte Reaktion ein, die man durch entsprechende Kühlung unter Kontrolle hält. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein farbloser Niederschlag in Form seidiger Nadeln ab. Man kocht anschließend unter Rückfluß 2 Stdn.; nach dieser Zeit ist eine ziemlich klare honiggelbe Lösung entstanden. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wird die Reaktionsflüssigkeit mittels H_2S entzinnt und die farblose, vom Schwefelzinn befreite Lösung i. Vak. eingedampft, bis reichliche Kristallisation des salzsauren Salzes der Base eintritt. Die Verbindung ist völlig schwefelfrei und wird in zirka 90%iger Ausbeute der theor. möglichen erhalten. In Wasser ist das salzsaure Salz sehr leicht löslich, schwer in konz. Salzsäure. Durch Zusatz von Alkali zum salzsauren Salz wird die Base in Freiheit gesetzt; sie läßt sich mit heißem Toluol ausziehen und kristallisiert aus der Lösung nach dem Erkalten in schönen farblosen rhombischen Tafeln, die bei 71 bis 72° schmelzen. Im reinen Zustand ist die Verbindung an der Luft reichlich beständig.

Pseudocumylen-3,6-diacetyldiamin.

Durch 1stündiges Kochen von Pseudocumylendiamin mit Eisessig-Essigsäureanhydrid wird die Diacetylverbindung als schwerlösliche Verbindung erhalten, die sich aus verd. Essigsäure umkristallisieren läßt. Schmp. 310 bis 310,5°.

$C_{13}H_{19}O_2N_2$. Ber. N 11,92. Gef. N 11,92.

Pseudocumochinon.

22,3 Teile Pseudocumylendiamindichlorhydrat werden in 223 Vol.-Teilen 1 n Essigsäure gelöst und zu dieser Lösung 100 Vol.-Teile 1 mol. Chromsäurelösung unter Rühren zugefügt. Man kann entweder 24 Stdn. stehenlassen und anschließend die ausgeschiedenen Kristalle von Pseudocumochinon filtrieren oder man leitet nach dem Zusammenbringen der Reaktionspartner Wasserdampf in die Mischung, wobei das Chinon in bekannter Weise mit den Wasserdämpfen destilliert. Ausbeute 8 Teile, das sind 55% der theor. möglichen.

Der Schmp. von 32° stimmt mit dem von *R. Nietzki* und *Schneider* beobachteten überein.

Trimethylhydrochinon.

20 Teile Pseudocumochinon werden in 300 Vol.-Teilen Benzol gelöst, 500 Vol.-Teile Wasser hinzugefügt und hierauf 50 Gew.-Teile Natriumhydrosulfit (Küpensalz) eingetragen. Man schüttelt gut durch und nach wenigen Min. ist die Reduktion beendet, das Trimethylhydrochinon in Form farbloser Nädelchen ausgeschieden und die Benzolschicht farblos geworden. Man filtriert, wäscht mit Eiswasser und trocknet. Ausbeute 19,2 Teile, Schmp. 173,5 bis 174° (Lit.-Ang. Schmp. 170, 169°)[10]. Infolge Fehlens eines

[10] Zum österr. Patent angemeldet.

Vergleichspräparats wurde ein Teil des Produktes aus 100 Teilen heißen Wassers umkristallisiert und analysiert.

$C_9H_{12}O_2$. Ber. C 71,00, H 7,96. Gef. C 70,85, H 7,78.

Zusammenfassung.

Es wird ein neuer Weg zur Herstellung von Pseudocumylendiamin beschritten, der eine wesentliche Vereinfachung gegenüber der bisherigen Darstellungsweise bedeutet. Pseudocumylendiamin ist ein Vorprodukt des Trimethylhydrochinons.

Die Mikroanalysen führte Herr Dozent Dr. *E. Wiesenberger* im Laboratorium für Mikrochemie des Organisch-chemischen Institutes der Universität Graz aus.

Zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate.

I. Mitteilung: Über alkylierte Amide verschiedener aromatischer Säuren, insbesondere der Vanillinsäure*.

Von

K. Kratzl und E. Kvasnicka.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 24. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dez. 1951.)

In der letzten Zeit tritt das Vanillin als Ausgangsmaterial für die Synthese organischer Verbindungen immer mehr in den Vordergrund. Während früher nur wenig Verwendungszwecke des Vanillins bekannt waren (Geruchsstoff, Papaverindarstellung usw.[1]), fallen durch die jetzt großtechnisch durchgeführte Gewinnung des Vanillins aus Ligninsulfosäure[2] größere Mengen dieses Stoffes an, so daß es allgemein interessant erscheint, seine chemische Verwendbarkeit noch eingehender zu prüfen.

Vor allem geschieht dies derzeit in den USA, dem Hauptproduktionsland für Vanillin auf Ligninbasis. *Pearl*[3] untersuchte in einer Reihe von Arbeiten verschiedene neue Derivate des Vanillins, wie z. B. Vanillinsäureester, substituierte Vanilline usw., die auch technisch interessant erscheinen. In ähnlicher Richtung bewegen sich eine Reihe anderer[4], insbesondere kanadischer Veröffentlichungen[5].

Unsere Arbeiten in dieser Reihe konzentrieren sich bisher in erster Linie auf einige Stoffklassen, die bisher unbekannt waren, interessante

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *I. A. Pearl*, Amer. Perfumer, Oct. 1947.

[2] *F. Brauns*, Economic Botany 2, 413 (1948). — *I. A. Pearl*, TAPPI **33**, 263 (1950). — *K. Kratzl*, Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 198 (1951).

[3] *I. A. Pearl* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **68**, 429, 1100, 2180 (1946); **69**, 3071 (1947); **70**, 2008 (1948); **71**, 1066, 2331 (1949); **72**, 1743 (1950); J. org. Chemistry **12**, 79 (1947).

[4] *D. M. Ritter*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2738 (1946). — *C. Schuerch*, ibid. **70**, 2293 (1948).

[5] *R. Stewart* und *R. Clark*, Canad. J. Res., Sect. **26** B, 7 (1948). — *A. Gardner, L. Mitchell* und *C. Purves*, Canad. J. Res., Sect. **26** B, 668 (1948).

Ergebnisse in pharmakologischer Richtung zu versprechen schienen und in naher Beziehung zum Vanillin standen. Im ersten Teil werden einige neue substituierte Amidderivate der Vanillinsäure besprochen. Im zweiten Teil dehnten wir die Synthesen auch auf verschiedene andere ähnlich gebaute Säureamide aus.

I. Teil (Vanillinsäurederivate).

Bekanntlich weisen gewisse substituierte Amide organischer Säuren in pharmakologischer Beziehung Eigenschaften auf, die sie als Therapeutica, insbesondere aber als Atmungs- und Kreislaufmittel sehr geeignet erscheinen lassen, wie etwa das Nicotinsäurediäthylamid (Coramin) und andere.

Es liegt nun aber auch in den disubstituierten Amiden der Arylcarbonsäuren und ihrer kernsubstituierten Derivate eine Verbindungsklasse mit durchaus analoger Wirkung vor. Bereits die Benzoesäuredialkylamide zeigen Atmungs- und Kreislaufwirkung[6]. Man fand ferner, daß diese Wirkung entweder durch Einführung von Alkoxylgruppen oder einer weiteren Carboxylgruppe[7, 8] in den Kern verstärkt werden kann. Bei manchen ähnlich aufgebauten Körpern[9] fehlen allerdings leider pharmakologische Angaben.

Angesichts dieser vorliegenden Arbeiten konnte man mit besonderem Interesse der Wirkungsveränderung bei Einführung der im Vanillin vorhandenen 3-Methoxy-4-oxy-Gruppierung in den Kern entgegensehen. Tatsächlich zeigte sich bei einigen der neuen Verbindungen eine wesentliche Verstärkung der analeptischen Wirkung; sie übertrifft diejenige des Coramins oder Cardiazols beträchtlich[10].

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt nach den im experimentellen Teil noch näher beschriebenen Verfahren[11]: Umsetzung der O-Acylderivate des Vanillinsäurechlorids mit dem entsprechenden Amin in indifferenten Lösungsmitteln unter Anwendung eines Aminüberschusses als säurebindendes Mittel. Ebenso wurden auch in einer Reihe von Fällen

---

[6] *E. Nebelthau*, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **36**, 450 (1895).

[7] *H. Harras*, Arch. int. Pharmacodynam. Therap. **11**, 443 (1903); D. R. P. Nr. 608412 (1935).

[8] F. P. Nr. 785428 (1935); U. S. P. Nr. 2137279 (1939).

[9] *P. Couturier*, C. r. Acad. Sci. Paris **202**, 1994 (1936); **205**, 800 (1937); Ann. Chimie **10**, 559 (1939).

[10] Diese Untersuchungen wurden am Pharmakol. Institut der Universität Wien, Leitung Prof. *Brücke*, durchgeführt und werden von Dr. *K. H. Ginzel* gleichzeitig in der Wien. klin. Wschr. veröffentlicht.

[11] Entsprechende Patente, die teilweise bereits erteilt sind, wurden von den Österr. Stickstoffwerken, Linz, angemeldet.

Tabelle

Verbindung	Darstellung		Schmp.	Sdp.
	Methode	Ausbeute %		
Amide der Acetylvanillinsäure:				
Methyl-	A	88	120—121	—
Äthyl-	A	90	101—102,5	—
Benzyl-	A	84	146	—
Diäthyl-amid	A	95	62,5	216—217 (10 Torr)
Amide der Carbäthoxyvanillinsäure:				
Dimethyl-	B	76	83,5—84,5	223 (9 Torr)
Diäthyl-amid	A	85	68,5—69	—
Morpholid	B	80	111—112	
Amide der Vanillinsäure:				—
Äthyl-	C	85	111—113	—
Dimethyl-	C	76	121	—
Diäthyl-amid	C	90	95,5	—
Morpholid	C	72	163	—
Piperidid	C	87	154	—

Tabelle

Verbindung	Darstellung		Schmp.	Sdp.
	Methode	Ausbeute %		
Acetyl-syringasäure-diäthylamid	A	46	78—78,5	241—244 (10 Torr)
Acetyl-ferulasäure-diäthylamid	A	68	104—105	—
Acetyl-5-nitrovanillinsäure-diäthyl-amid	D	77	114	—
Benzyl-vanillinsäure-β-(3,4-α-tri-methoxy)-phenäthylamid	D	88	155—157	—
Vanillinsäure-O-essigsäure-bis-diäthylamid	A	91	flüss.	195—198 (1,5 Torr)
Syringasäure-diäthylamid	C	74	121	—
Homovanillinsäure-diäthylamid	C	81	142—142,5	—
Ferulasäure-diäthylamid	C	66	133—134,5	—
5-Nitrovanillinsäure-diäthylamid	C*	67	80—81	—

die Säurechloride durch längeres Erhitzen mit den Aminchlorhydraten in Benzol zu den Amiden umgesetzt.

Die auf diese Weise erhaltenen O-Acylamide der Vanillinsäure wurden

* In diesem Falle wird nach der Verseifung auf pH 4 gebracht, dann ausgeäthert.

1.

Formel	Analysen								
	C			H			N		
	ber.	gef.		ber.	gef.		ber.	gef.	
$C_{11}H_{13}NO_4$	59,19	59,11	59,16	5,83	5,91	6,00			
$C_{12}H_{15}NO_4$	60,76	60,69	60,82	6,33	6,24	6,29			
$C_{17}H_{17}NO_4$	68,22	68,30	68,42	5,68	5,51	5,65			
$C_{14}H_{19}NO_4$	63,39	63,24	63,45	7,17	7,05	7,13	5,28	5,24	5,30
$C_{13}H_{17}NO_5$	58,43	58,5	58,3	6,36	6,2	6,3			
$C_{15}H_{21}NO_5$	61,02	61,1	61,3	7,12	6,9	7,1			
$C_{15}H_{19}NO_6$	58,25	58,32	58,52	6,14	6,12	6,15			
$C_{10}H_{13}NO_2$	61,53	61,63	61,67	6,67	6,66	6,67			
$C_{10}H_{13}NO_3$	61,53	61,57	61,63	6,67	6,55	6,57	7,18	7,27	7,31
$C_{12}H_{17}NO_3$	64,57	64,36	64,75	7,62	7,61	7,66	6,27	6,20	6,30
$C_{12}H_{15}NO_4$	60,75	60,78	60,89	6,32	6,12	6,34	5,93	5,94	6,02
$C_{13}H_{17}NO_3$	66,38	66,40	66,47	7,32	7,11	7,26	5,95	5,95	6,00

2.

Formel	Analysen								
	C			H			N		
	ber.	gef.		ber.	gef.		ber.	gef.	
$C_{15}H_{21}NO_5$	61,02	60,96	61,10	7,12	7,03	7,15	4,75	4,6	4,7
$C_{16}H_{21}NO_4$	66,00	66,02	66,08	7,22	7,17	7,22	4,82	4,86	4,95
$C_{14}H_{18}N_2O_6$	54,30	54,20	54,28	5,82	5,80	5,81			
$C_{26}H_{29}NO_6$	69,20	69,05	69,16	6,43	6,50	6,53			
$C_{18}H_{28}N_2O_4$	64,28	64,25	64,37	8,33	8,43	8,55			
$C_{13}H_{19}NO_4$	61,66	61,69	61,70	7,51	7,42	7,53	5,53	5,60	5,65
$C_{13}H_{19}NO_3$	65,80	65,77	65,57	8,02	8,00	7,86	5,92	6,02	6,04
$C_{14}H_{19}NO_3$	67,45	67,59	67,58	7,63	7,58	7,66	5,63	5,68	5,70
$C_{12}H_{16}N_2O_5$	53,80	53,90	53,93	5,95	5,98	6,02	10,44	10,27	10,35

dann durch die Einwirkung von wäßrigem Alkali bei Raumtemperatur in die Amide mit freiem phenolischem Hydroxyl überführt.

Darstellungsmethoden.

Die in der nachfolgenden Tabelle 1 beschriebenen Säureamide wurden wie folgt dargestellt:

Methode A. 1 Mol Säurechlorid wird in der etwa 10fachen Gewichtsmenge an trockenem Benzol oder Äther gelöst und unter Rühren und guter Kühlung allmählich mit 2 Mol Amin versetzt. Das ausfallende Aminchlorhydrat wird filtriert und gut ausgewaschen; das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und durch Destillation oder Umkristallisieren gereinigt.

Methode B. 1 Mol Säurechlorid wird zusammen mit 1,1 Mol trockenem, feinst gepulvertem Aminchlorhydrat in der etwa 10fachen Gewichtsmenge an trockenem Benzol suspendiert und — am besten unter gleichzeitigem Rühren — bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung gekocht. Man filtriert vom nicht umgesetzten Aminchlorhydrat ab und arbeitet wie unter A weiter auf.

Methode C. Zur Überführung der O-acylierten Amide in solche mit freier phenolischer Hydroxylgruppe wird das feinst gepulverte Amid mit 2 bis 3 Mol 2 n NaOH bei Raumtemp. bis zur völligen Lösung geschüttelt. Die erhaltene Lösung wird entweder mit CO_2 oder durch vorsichtiges Ansäuern neutralisiert. Das dabei ausfallende Amid wird abfiltriert; die restliche Menge wird durch Ausäthern gewonnen.

II. Teil (alkylierte Amide verschiedener aromatischer Säuren).

In Fortsetzung dieser Arbeiten wurden die entsprechenden substituierten Amide der Syringasäure bzw. andere in Aufbau und Wirkung diesen Substanzen ähnliche alkylierte Amide verschiedener Säuren hergestellt. Die Darstellung erfolgte nach den oben beschriebenen Methoden[11]. Eigenschaften und Analysen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt. In einigen Fällen wurde bei der Darstellung Pyridin als säurebindendes Mittel verwendet *(Methode D)*.

Einige der dabei verwendeten Ausgangsprodukte sind in der Literatur bisher nicht beschrieben:

O-Acetyl-5-nitro-vanillinsäure. 1 Mol 5-Nitrovanillinsäure, in 2,5 Mol n NaOH gelöst, wird auf 0° abgekühlt und mit einer ebenso gekühlten Lösung von 1,5 Mol Essigsäureanhydrid in 5 Volumteilen Äther etwa 5 Min. gut durchgeschüttelt; die Temp. soll dabei nur wenig ansteigen. Dann wird die wäßr. Phase abgetrennt und gegen Kongo angesäuert. Die ausfallende Säure wird abfiltriert, getrocknet und aus wäßr. Äthanol umkristallisiert. Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 160°. Ausbeute 86%.

$C_{10}H_9NO_7$. Ber. C 47,06, H 3,53, N 5,49,
Gef. C 46,98, 47,11, H 3,55, 3,61, N 5,54, 5,57.

Die folgenden Säurechloride wurden mittels Thionylchlorid in üblicher Weise hergestellt; die Reinigung erfolgte entweder durch Umkristallisieren aus Ligroin oder zweckmäßiger durch Destillation.

Benzyl-vanillinsäurechlorid. Schmp. 61 bis 62°; im Kugelrohr (Luftbad 160 bis 170°/2 Torr) destilliert.

$C_{15}H_{13}O_3Cl$. Ber. C 65,25, H 4,71, Cl 12,80,
Gef. C 65,32, 65,39, H 4,70, 4,76, Cl 12,72, 12,76.

Vanillinsäure-O-essigsäure-dichlorid. Schmp. 66°.

$C_{10}H_8O_4Cl_2$. Ber. C 45,70, H 3,04, Cl 27,0.
Gef. C 45,72, 45,82, H 2,95, 3,01, Cl 27,07, 27,11.

Acetyl-5-nitrovanillinsäurechlorid. Schmp. 88°.

$C_{10}H_8NO_6Cl$. Ber. N 5,13, Cl 12,82. Gef. N 5,08, 5,20, Cl 12,70, 12,77.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes von Herrn Dr. *H. Wagner* ausgeführt.

Den Österr. Stickstoffwerken, Linz, danken wir für die wirksame Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließen.

Über alkylierte p-Aminosalizylsäuren*.

Von

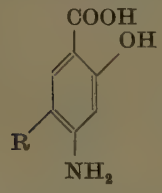
F. Wessely, H. Eibl und **G. Friedrich.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

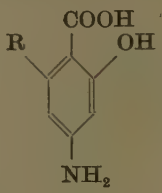
(Eingelangt am 14. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Seit der Entdeckung der tuberkulostatischen Wirkung der p-Aminosalizylsäure (= PAS) durch *J. Lehman*[1] und der Einführung dieser Verbindung in die Therapie der menschlichen Tuberkulose hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Mängel dieses Chemotherapeuticums — schnelle Ausscheidung und die im Vergleich zu Streptomycin geringe Fähigkeit, die Ausbildung neuer tuberkulöser Herde zu verhindern — durch eine Variation des Grundmoleküls zu verbessern. Es liegt über dieses Gebiet eine sehr umfangreiche Literatur vor, auf die hier nicht eingegangen werden kann[2]. Im wesentlichen wurden Substitutionen verschiedenster Art an den drei funktionellen Gruppen der PAS vorgenommen; es konnten aber dabei, bezogen auf die molare Wirksamkeit, keine besser wirksamen Derivate erhalten werden.

Wir nahmen uns vor, den Einfluß einer Substitution von Kernwasserstoff der PAS durch Alkylreste auf die tuberkulostatische Wirkung zu untersuchen und stellten zu diesem Zweck 5- und 6-alkylierte p-Aminosalizylsäuren der Formeln I bis V dar:



I: $R = CH_3$
II: $R = C_2H_5$
III: $R = n\text{-}C_5H_{11}$

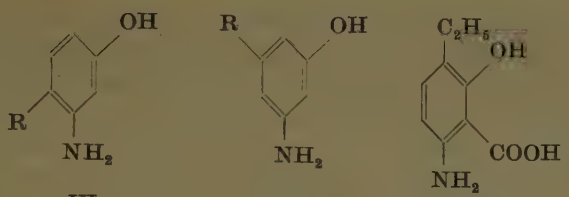


IV: $R = CH_3$
V: $R = C_2H_5$

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag.

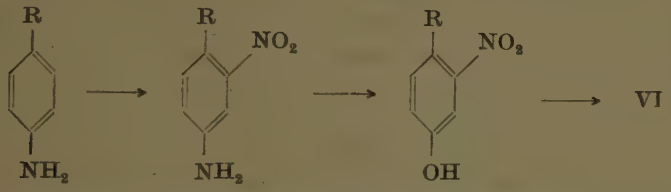
[1] *J. Lehman*, Svensk Läkar. **43**, 2029 (1946).

[2] In der Dissertation von *H. Eibl*, Univ. Wien 1951, ist das diesbezügliche Schrifttum ausführlich enthalten. Dort findet sich auch ausführliches experimentelles Material über die Versuche zur synthetischen Darstellung



VI VII VIII

Diese Verbindungen sollten durch direkte Einführung der Karboxylgruppe in die entsprechenden Aminophenole der Typen VI und VII gewonnen werden. Zu deren Synthese wurden mehrere Wege versucht, von welchen sich einige aber als ungangbar erwiesen[2]. Schließlich wurden die m-Aminophenole vom Typus VI von den p-Alkylanilinen ausgehend dargestellt:



Die Einführung der Karboxylgruppe erfolgte nach den bei der Darstellung der PAS angewandten Verfahren[3], von welchen das von *F. Wessely* und Mitarbeitern[3] ausgearbeitete die besten Ausbeuten, wenn auch weniger reine Präparate ergab. Für den Eintritt der Karboxylgruppe kommen bei den Aminophenolen vom Typus VI die beiden ortho-Stellungen zur phenolischen OH-Gruppe in Betracht. Daß tatsächlich die 5-alkylierten p-Aminosalizylsäuren entstehen, wurde für das Äthylderivat bewiesen. Diese Verbindung hat die Konstitution II, denn Diazotierung des Methylesters und Verkochung der Diazoniumverbindung liefert den Ester der 2,4-Dioxy-5-äthyl-benzoesäure.

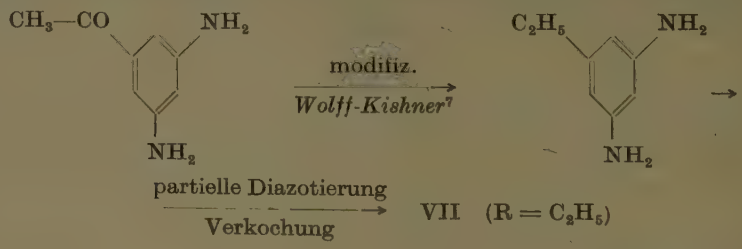
Es wurde auch in das 2-Oxy-4-amino-äthylbenzol vom Schmp. 159 bis 160°, das durch Aminierung des 2,4-Dioxy-äthylbenzols zugänglich ist, die Karboxylgruppe eingeführt. Dabei entstand eine Oxy-amino-äthyl-benzoesäure der Konstitution VIII. Dies wurde durch Ersatz der NH_2-Gruppe gegen die OH-Gruppe bewiesen. Bei diesem Austausch entstand nicht der Ester der 2,4-Dioxy-5-äthyl-benzoesäure, wie es bei einem Eintritt der Karboxylgruppe in para-Stellung zur OH-Gruppe zu erwarten gewesen wäre. Daß bei der Aminierung von 2,4-Dioxy-

der 5- und 6-alkylierten p-Aminosalizylsäuren und der entsprechenden Zwischenprodukte.

[3] *H. Erlenmeyer, R. Prijs, E. Sorkin* und *E. Suter*, Helv. chim. Acta **31**, 988 (1948). — *J. Sheehan*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1665 (1948). — *F. Wessely, K. Benedikt* und *H. Benger*, Mh. Chem. **79**, 185 (1948).

äthylbenzol tatsächlich das 2-Oxy-4-amino-äthylbenzol entstand, mußte sichergestellt werden. Vor Beginn unserer Arbeit lagen nur Angaben von *Hartung* und Mitarbeitern[4] vor, die 4-Alkylresorzine nach einer ähnlichen Methode wie die von uns angewandte aminierten. Sie nahmen, ohne einen Konstitutionsbeweis zu führen, an, daß die NH_2-Gruppe an Stelle der zur Äthylgruppe p-ständigen OH-Gruppe eintritt. Die von den oben erwähnten Autoren angenommene Konstitution konnten wir dadurch beweisen, daß das von uns dargestellte 4-Oxy-2-amino-äthylbenzol (Typus VI) mit dem bei der Aminierung von Äthylresorzin erhaltenen Oxyaminoäthylbenzol nicht identisch war. Auch die Aminierung von Resacetophenon führte zu einem 2-Oxy-4-amino-acetophenon vom Schmp. 136°, da es zu dem 2-Oxy-4-amino-äthylbenzol (Schmp. 159 bis 160°) reduziert werden konnte. 2-Oxy-4-amino-acetophenon wurde schon von *Gibson* und *Levin*[5] aus m-Anisidin und Acetylchlorid nach der *Friedel-Crafts*schen Reaktion erhalten. Sie gaben einen Schmp. von 122° an; ebenso konnten *Erlenmeyer* und Mitarbeiter[6] auf demselben Weg eine Verbindung gewinnen, die einen Schmp. von 124° aufwies. Auch wir haben auf diese Art das 2-Oxy-4-amino-acetophenon dargestellt und ein Produkt vom Schmp. 123° erhalten. Dieser Stoff muß aber eine schwer abtrennbare Verunreinigung enthalten, da er ebenso wie das von uns erhaltene bei 136° schmelzende 2-Oxy-4-amino-acetophenon zum 2-Oxy-4-amino-äthylbenzol reduziert werden kann.

Von den Aminophenolen vom Typus VII wurde das Methylderivat durch Aminierung des Orzins als eine bei 139° schmelzende Verbindung erhalten. Das Äthylderivat (Schmp. 116°) konnte auf folgendem Weg, ausgehend vom symmetrischen Diaminoacetophenon, dargestellt werden.



Die Karboxylierung wurde auf die gleiche Art durchgeführt wie bei den 5-Alkyl-p-aminosalizylsäuren. Dabei entstanden die Säuren IV und V.

[4] *W. H. Hartung, L. J. Minnick* und *H. F. Koehler*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 507 (1941).

[5] *C. S. Gibson* und *B. Levin*, J. chem. Soc. London **1931**, 2402.

[6] *H. Erlenmeyer, E. Sorkin* und *W. Vögtli*, Helv. chim. Acta **32**, 1275 (1949).

[7] *G. Lock*, Die Chemie **58**, 79 (1945).

In der folgenden Tabelle 1 sind die Schmelzpunkte sowie die gegen die PAS durchwegs geringere tuberkulostatische Wirkung in vitro der erhaltenen Säuren und ihrer Ester angegeben.

Tabelle 1[8].

Verbindung	Schmelzpunkte		Neg. Log. der mol. Konz., bei der eine 50%ige Wachstumshemmung stattfindet	
	Säure	Ester	Säure	Ester
PAS.....	—	—	5,3	3,6
I.....	167°[9] (Zers.)	129°	3,0	2,6
II.....	153—154° (Zers.)	96—97°	3,0	2,6
III.....	137—138° (Zers.)	71—72°	3,0	2,3
IV	159° (Zers.)	—	3,6	—
V	144° (Zers.)	—	3,6	—
VIII	183° (Zers.)	103—104°	—	(2,6)[10]

Experimenteller Teil.

5-Alkyl-p-amino-salizylsäuren.

4-Oxy-2-amino-toluol wurde nach der Angabe von *O. Wallach*[11] erhalten.

4-Oxy-2-amino-äthylbenzol gewannen wir ausgehend vom p-Äthylanilin.

4-Oxy-2-nitro-äthylbenzol. 4,5 g Sulfat des 4-Amino-2-nitro-äthylbenzols[12] wurden in 24 ml 55%iger Schwefelsäure gelöst und vorsichtig mit 7 ml 20%iger $NaNO_2$-Lösung bei 0° diazotiert, die Lösung des Diazoniumsalzes in 150 ml siedende 55%ige Schwefelsäure eingegossen. Nach halbstündigem Erhitzen wurde mit Ammoniak schwach saure Reaktion eingestellt und ausgeäthert. Ätherrückstand: 2,8 g dunkelbraunes Öl, das ist 80% d. Th. Die weitere Reinigung erfolgte durch Wasserdampfdestillation, wobei ein hellgelbes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, erhalten wurde.

4-Oxy-2-amino-äthylbenzol. 1,5 g gereinigtes Nitroprodukt wurden mit 5 g Zinkgrieß und 50 ml 2 n HCl reduziert. Aus der salzsauren Lösung wurde die nicht umgesetzte Nitroverbindung abgetrennt und das Amin durch die übliche Aufarbeitungsmethode gewonnen. Nach der Destillation bei

---

[8] Die Austestung der tuberkulostatischen Wirkung wurde nach der von *H. Hurni* und *R. Hirt* [Helv. chim. Acta **32**, 378 (1949)] angegebenen Methode durchgeführt, wobei die Konzentrationsabstufung in einer Reihe von $10^{-2,0}$, $10^{-2,3}$, $10^{-2,6}$, $10^{-3,0}$ usw. erfolgte.

[9] *L. Lash* und *O. Haller* (Chem. Zbl. **1931 II**, 1927) gaben einen Schmp. von 164° an.

[10] Die in Klammern gesetzte Konzentration bedeutet, daß der Nährboden gesättigt war, ohne daß eine Wachstumshemmung zu beobachten gewesen wäre.

[11] *O. Wallach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 2833 (1882).

[12] *J. Nelson* und *E. Day*, J. chem. Soc. London **1930**, 252.

125 bis 130°/1 Torr wurde durch Umlösen aus Alkohol das reine Amin gewonnen. Schmp. 134°. Ausbeute 1,1 g, das ist 89% d. Th.

$C_8H_{11}ON$. Ber. C 70,04, H 8,08. Gef. C 69,79, H 8,00.

4-Oxy-2-amino-n-amylbenzol wurde auf demselben Wege wie das Äthylprodukt gewonnen.

4-Amino-2-nitro-n-amylbenzol. 8,2 g p-Amino-n-amylbenzol wurden bei 50° in 100 g konz. Schwefelsäure eingetragen und auf — 10° abgekühlt. Die Nitrierung erfolgte mit einer Mischung von 5,1 g 61%iger HNO_3 und 7 g H_2SO_4 bei + 5°. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank wurde das Reaktionsprodukt auf 250 g Eis gegossen und das Sulfat des 4-Amino-2-nitro-n-amylbenzols abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 10,5 g, das ist 77% d. Th. Das Sulfat schmilzt unscharf bei 200°. Das freie Amin wurde aus 60%igem Alkohol umkristallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmp. 88°.

4-Oxy-2-nitro-amylbenzol. Die Diazotierung und Verkochung erfolgte in der gleichen Weise wie beim 4-Oxy-2-nitro-äthylbenzol angegeben. Wir konnten aus 5 g 4-Amino-2-nitro-amylbenzol 1 g reines Phenol als gelbes Öl erhalten (19% d. Th.).

Auch das *4-Oxy-2-amino-amylbenzol* wurde analog dem Äthylprodukt hergestellt. Aus 1 g Oxy-nitro-amylbenzol entstanden 0,7 g des Amins, das sind 88% der theoretischen Ausbeute. Nach Reinigung durch Destillation bei 167 bis 170°/1 Torr und Umlösen aus Alkohol und dann aus Wasser schmolz das Produkt bei 108°.

$C_{11}H_{17}ON$. Ber. C 73,71, H 9,50. Gef. C 73,39, H 9,13.

Karboxylierung der 4-Oxy-2-amino-alkylbenzole.

Die Karboxylierung wurde nach *F. Wessely* und Mitarbeitern[3] mit der 10fachen Menge K_2CO_3 unter 40 atü CO_2-Druck bei 150° im Autoklaven durchgeführt. Die Säuren wurden nach der üblichen Methode isoliert. Die Ausbeuten an rohen Säuren betrugen 80 bis 90% d. Th. Die Reinigung erfolgte durch Filtration der alkohol. Lösung über Tierkohle, da die Säuren beim Erhitzen sehr leicht CO_2 abspalten. Die Methylester der Säuren wurden durch Methylierung mit Diazomethan dargestellt. Schmelzpunkte der Säuren und ihrer Ester siehe Tabelle 1.

5-Methyl-PAS[9].

5-Methyl-PAS-methylester.

$C_9H_{11}O_3N$. Ber. C 59,66, H 6,12. Gef. C 59,39, H 6,22.

5-Äthyl-PAS.

$C_9H_{11}O_3N$. Ber. C 59,66, H 6,12. Gef. C 59,32, H 6,26.

5-Äthyl-PAS-methylester.

$C_{10}H_{13}O_3N$. Ber. C 61,52, H 6,71. Gef. C 62,03, H 6,68.

5-n-Amyl-PAS-methylester.

$C_{13}H_{19}O_3N$. Ber. N 5,90. Gef. N 6,03.

Die 5-Alkyl-p-amino-salicylsäuren gaben alle in Wasser eine intensiv violette Eisenchloridreaktion.

5-Äthyl-β-resorzylsäuremethylester aus *5-Äthyl-PAS-methylester.* 100 mg Äthyl-PAS-ester wurden in 4 n H_2SO_4 diazotiert (Zugabe von 70 mg $NaNO_2$

in 2 ml Wasser bei 0°). Die Verkochung zum Phenol erfolgte in 50%iger $CuSO_4$-Lösung unter CO_2-Atmosphäre. Nach Isolierung und entsprechender Reinigung lag der Schmp. des 5-Äthyl-β-resorzylsäureesters bei 126°. Mischschmp. mit dem nach *S. M. Sethna* und *R. C. Shak*[13] hergestellten Produkt zeigte keine Depression.

2-Oxy-6-amino-3-äthylbenzoesäure.

2-Oxy-4-amino-äthylbenzol.

a) Aus Äthylresorzin durch Aminierung: 3 g Äthylresorzin wurden mit 1,8 g NH_4Cl und 9 ml 10%igem NH_3 in bekannter Weise[14] aminiert. Dabei entstanden 1,63 g rohes 2-Oxy-4-amino-äthylbenzol, das ist 54% d. Th., während 1,4 g Äthylresorzin zurückgewonnen werden konnten. Das Aminophenol zeigte nach Umlösen aus Äther einen Schmp. von 159 bis 160°.

$C_8H_{11}ON$. Ber. N 10,23. Gef. N 10,49.

b) Aus Resacetophenon: Die Aminierung von Resacetophenon wurde genau so durchgeführt wie diejenige von Äthylresorzin und lieferte 45% d. Th. an rohem 4-Amino-2-oxy-acetophenon. Dieses wurde bei 0,1 Torr destilliert und als Sulfat umkristallisiert. Das freie Amin wurde aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umgelöst. Schmp. 136°.

$C_8H_9O_2N$. Ber. N 9,27. Gef. N 9,15.

Die Reduktion des 4-Amino-2-oxyacetophenons wurde nach der von *G. Lock*[7] modifizierten *Wolff-Kishner*-Methode durchgeführt. Aus 1,5 g Oxy-amino-acetophenon konnten so 1,3 g unreines 2-Oxy-4-amino-äthylbenzol erhalten werden, das ist 95% d. Th. Nach Destillation im Vak. aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 159 bis 160°. In der Mischung mit dem Aminierungsprodukt des Äthylresorzins wurde keine Depression beobachtet.

Karboxylierung des 2-Oxy-4-amino-äthylbenzols.

Bei der Karboxylierung mit K_2CO_3 unter CO_2-Druck[3] erhielten wir aus 0,95 g Aminophenol 0,79 g einer stark verunreinigten 2-Oxy-6-amino-3-äthyl-benzoesäure (VIII). Eine Reinigung der Säure durch Umkristallisieren aus Alkohol und Dioxan führte zu einem Produkt vom Zersp. 183 bis 184°, das jedoch noch nicht ganz farblos war. Diese Substanz zeigte eine braune Eisenchloridreaktion mit grünlichem Stich. Zur näheren Charakterisierung der Verbindung wurde ihr Methylester mit Diazomethan dargestellt. Dieser kristallisierte aus Petroläther in langen Nadeln und zeigte einen Schmp. von 103 bis 104°.

$C_{10}H_{13}O_3N$. Ber. C 61,52, H 6,71, OCH_3 15,9.
Gef. C 61,43, H 6,97, OCH_3 15,9.

Die Veresterung wurde außerdem mit methylalkohol. Salzsäure versucht. Wir konnten aber auf diesem Weg keinen Ester vom Schmp. 104° erhalten, sondern gewannen etwa 95% der Säure unverändert zurück.

2,6-Dioxy-3-äthyl-benzoesäuremethylester aus 2-Oxy-6-amino-3-äthyl-benzoesäuremethylester.

0,295 g des Oxy-amino-äthyl-benzoesäureesters wurden in 1,5 g Eisessig gelöst, mit 0,45 ml konz. HCl versetzt und in der Kälte vorsichtig mit einer wäßr. Lösung von 0,18 g $NaNO_2$ diazotiert. Die Verkochung zum 2,6-Dioxy-

[13] *S. M. Sethna* und *R. C. Shak*, J. chem. Soc. London **1938**, 1066.
[14] Frdl. **2**, 14 (1888).

3-äthyl-benzoesäuremethylester erfolgte in derselben Weise wie bei der Diazoniumverbindung des 5-Äthyl-PAS-methylesters. Die bikarbonat-unlösliche, laugelösliche Fraktion des Reaktionsproduktes lieferte bei der Destillation (70 bis 90°/0,02 Torr) ein stickstofffreies Öl, das wir auf keine Weise zur Kristallisation bringen konnten.

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61,21, H 6,17. Gef. C 60,65, H 6,21.

Äthylresorzin aus 2-Oxy-6-amino-3-äthyl-benzoesäuremethylester.

Bei einem weiteren Versuch wurde die Diazoniumverbindung des 2-Oxy-6-amino-3-äthyl-benzoesäuremethylesters in die siedende Mischung von einem Teil 66%iger H_2SO_4 und einem Teil gesättigter Na_2SO_4-Lösung eingegossen. Die Hauptmenge verwandelte sich dabei in eine dunkle Masse. Aus der laugelöslichen bikarbonat-unlöslichen Fraktion konnte in ganz geringer Menge Äthylresorzin erhalten werden, wie wir durch Schmp. und Mischschmp. festgestellt haben.

6-Alkyl-p-amino-salicylsäuren.

Diese wurden durch Karboxylierung der symmetrischen Oxyamino-alkylbenzole erhalten.

3-Oxy-5-aminotoluol.

20 g Orzin, 10 g NH_4Cl, 30 ml 25%iges NH_3 und 20 ml Wasser wurden 12 Stdn. lang auf 180° erhitzt. Nach Isolierung des Oxyaminotoluols wurde dieses durch Umkristallisation aus Wasser und dann aus Methylalkohol als Kristalle vom Schmp. 139° erhalten. Ausbeute 9,7 g, das sind 79% d. Th.

C_7H_9ON. Ber. C 68,27, H 7,37. Gef. C 67,85, H 7,28.

3-Oxy-5-amino-äthylbenzol.

3,5-Diamino-äthylbenzol. 0,8 g symmetrisches Diaminoacetophenon, hergestellt nach der Methode von *L. Berend* und *F. Heymann*[15], wurde mit Hydrazinhydrat nach *G. Lock*[7] zum 3,5-Diaminoäthylbenzol reduziert. Das isolierte Produkt wurde aus Aceton-Äther (1 : 10) umkristallisiert. Schmp. 126 bis 127°, Ausbeute 0,52 g, das sind 72% d. Th.

3-Oxy-5-amino-äthylbenzol stellten wir nach der zur Gewinnung von m-Aminophenol aus m-Phenylendiamin angewandten Methode her[16]. Nach Vakuumdestillation wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 115 bis 116°, Ausbeute 30% d. Th.

Die Karboxylierung wurde genau so wie bei den 4-Oxy-2-amino-alkylbenzolen durchgeführt. Die Reinigung erfolgte durch Filtration der Lösung der Säuren in 80%igem Aceton über Tierkohle. Beide Säuren gaben in wäßr. Lösung eine intensiv violette Eisenchloridreaktion. Schmelzpunkte siehe Tabelle 1.

6-Methyl-PAS.

$C_8H_9O_3N$. Ber. C 57,48, H 5,43. Gef. C 57,37, H 5,36.

6-Äthyl-PAS.

$C_9H_{11}O_3N$. Ber. C 59,66, H 6,12. Gef. C 59,21, H 6,18.

Die Mikro-C-, H-Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chem. Institutes durchgeführt.

---

[15] *L. Berend* und *F. Heymann*, J. prakt. Chem. **65**, 290 (1902); **69**, 449 (1904).

[16] D. R. P. 77131; Frdl. **4**, 107 (1894).

Reaktion von 2-Aminopyridin mit Chinonen*.

Von

L. Schmid und **H. Czerny.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 15. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Das Verhalten von Aminen gegenüber Chinonen ist an vielen Beispielen[1–3] studiert worden; keine Angaben findet man aber hinsichtlich der Amine des Pyridins mit kerngebundener Aminogruppe. Über das Pyridin selbst liegt die interessante Beobachtung von *Diels* und *Kassebart*[4] vor, der zufolge sich Pyridin und p-Chinon bei Gegenwart anorganischer oder organischer Säuren zu sehr charakteristischen Salzen vereinigen; diese sind als Hydrochinon-Pyridinium-Salze aufzufassen; ihnen liegt ein Phenolbetain zugrunde, das von den genannten Autoren auch isoliert werden konnte.

Im Zusammenhang mit bisher unveröffentlichten Arbeiten in der Aminopyridinreihe interessierte auch das Verhalten von 2-Aminopyridin gegenüber Chinonen.

Beim ersten Versuch brachte man 2-Aminopyridin und p-Chinon in molaren Mengen in Essigsäurelösung zur Reaktion. Schon am Auftreten einer Farbvertiefung war zu erkennen, daß Umsetzung erfolgte. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure ließ sich durch Ätherextraktion etwas Hydrochinon abtrennen. Aus der vom Hydrochinon befreiten Lösung konnte durch Soda ein Produkt (A) gefällt werden, das sich in Säuren und Laugen, nicht aber in Sodalösung auflöste.

Dasselbe Produkt (A) entstand, allerdings in geringerer Ausbeute, auch bei der Umsetzung von 2-Aminopyridin mit dem p-Chinon ohne Verwendung eines Lösungsmittels.

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag.

[1] *H. Suida* und *W. Suida*, Liebigs Ann. Chem. **416**, 113 (1918).

[2] *M. Martynoff* und *G. Tsatsas*, Bull. Soc. chim. France [5] **14**, 52 (1947).

[3] *C. J. Cavallito, A. E. Soria* und *J. O. Hoppe*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2661 (1950).

[4] *O. Diels* und *R. Kassebart*, Liebigs Ann. Chem. **530**, 51 (1937).

Das rohe Reaktionsprodukt (A) begann sich erst ab 230° zu zersetzen. Aus ihm war durch vorsichtige Sublimation im Hochvakuum eine kristalline Verbindung vom Zersp. 259 bis 260° zu erhalten. Das Sublimat gab bei der Acetylierung eine gut kristallisierte, farblose Verbindung vom Schmp. 209°.

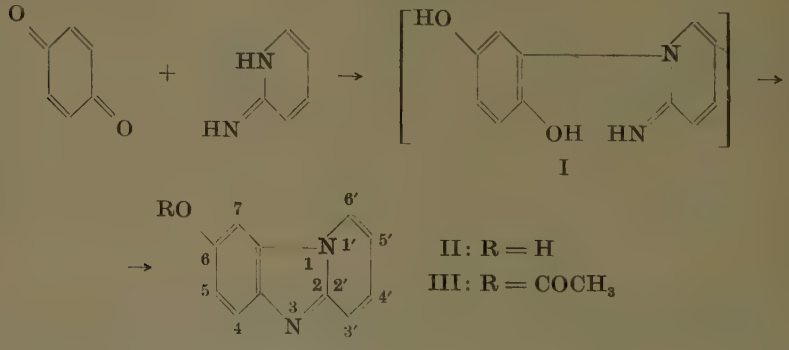
Zur Bestätigung dafür, daß die Verbindung nicht erst bei der Vakuumsublimation entstanden war, wurde versucht, die Reindarstellung durch Kristallisation zu erreichen. Der Weg war umständlicher und verlustreich, führte jedoch zum selben Produkt, das auch die gleiche Acetylverbindung gab.

Da die Reinigung von (A) nur unter großen Verlusten möglich war, so wurde es mit Essigsäureanhydrid acetyliert und aus der Reaktionsmasse als Acetylverbindung heraussublimiert.

Durch eine Reihe von Versuchen ließ sich feststellen, daß die Ausbeute bei einem Mengenverhältnis von 2 Molen Chinon zu 1 Mol 2-Aminopyridin am besten war.

Die Acetylverbindung zeigt ein Molekulargewicht von 232. Die Analysenwerte stimmen auf die Summenformel $C_{13}H_{10}O_2N_2$. Die Verbindung zeigt keinen Chinoncharakter mehr, denn sowohl bei der reduzierenden Acetylierung mit Essigsäureanhydrid-Eisessig-Zinkstaub, als auch bei der katalytischen Hydrierung der entacetylierten Verbindung mit Palladium-Tierkohle wurde kein Wasserstoff aufgenommen, sondern in beiden Fällen das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes kann man annehmen, daß in erster Phase eine Addition des 2-Aminopyridins, das in der tautomeren Pyridoniminform reagieren kann, vermittels des Pyridinstickstoffes an das p-Chinon stattfindet. Das nicht aufzufindende Zwischenprodukt (I) spaltet unter den Bedingungen der Reaktion Wasser ab und geht in das 6-Oxy-pyridino-(1′,2′; 1,2)-benzimidazol (II) über.

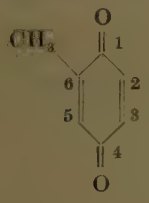


II: R = H
III: R = $COCH_3$

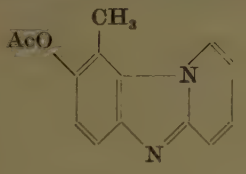
Unter den gleichen Bedingungen wie das p-Chinon wurde auch das Toluchinon mit dem 2-Aminopyridin zur Reaktion gebracht. Neben

wenig Toluhydrochinon war ein Produkt vom Zersp. 240 bis 245° entstanden; dieses wurde acetyliert und zwecks weiterer Reinigung im Hochvakuum destilliert. Das Destillat ließ sich durch fraktionierte Kristallisation in eine Fraktion vom Schmp. 203 bis 204° (B) und eine zweite vom Schmp. 139 bis 140° (C) zerlegen. (C) fiel in größerer Menge an. Die Analyse stimmt für beide auf die Summenformel $C_{14}H_{12}O_2N_2$; auch die Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen diese Molekülgröße.

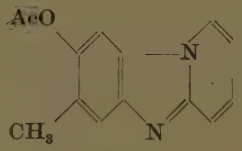
Es bilden sich in diesem Falle 2 Isomere. Der Theorie nach wären drei zu erwarten (V, VI, VII). Mit Rücksicht auf die sterische Behinderung des C-Atoms 5 des Toluchinons (IV) ist anzunehmen, daß die primäre Addition nicht am C-Atom 5, sondern an den C-Atomen 2 bzw. 3 stattfindet. Welcher der beiden Formulierungen (VI, VII) die Substanz (B) bzw. (C) zuzuordnen ist, kann zur Zeit nicht beantwortet werden.



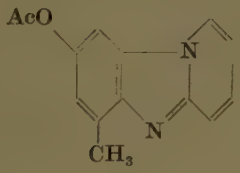
IV



V



VI



VII

Bei der Verseifung der Acetylverbindungen wurden die entacetylierten Produkte vom Zersp. 273° [aus (B)] und Zersp. 222° [aus (C)] erhalten.

Xylochinon, Naphthochinon und Chloranil sind mit 2-Aminopyridin weder in Lösung noch ungelöst beim Erwärmen zur Reaktion zu bringen. Es bilden sich wohl geringe Mengen harziger Produkte, die nicht weiter zu reinigen sind; der Großteil jedoch (über 90%) besteht aus unveränderten Ausgangsmaterialien.

In diesem Stadium der Arbeit erreichte uns die Veröffentlichung von *Campbell* und *McCall*[5]. Diese Autoren bauten durch Umsetzung von 2-Aminopyridin mit Chlorcyclohexanon das Ringsystem des Pyridinobenzimidazols auf. Dies veranlaßte uns, unsere Versuche schon jetzt zu veröffentlichen.

[5] *N. Campbell* und *E. B. McCall*, J. chem. Soc. London **1951**, 2411.

Experimenteller Teil:

6-Oxy-pyridino-(1',2'; 1,2)-benzimidazol (II).

Zu 2,16 g (0,02 Mol) p-Chinon, die in 5 ml Eisessig suspendiert waren, wird innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 0,94 g (0,01 Mol) 2-Aminopyridin in 3 ml Eisessig zugetropft. Die rotbraune Lösung wird mit 3 ml Wasser verdünnt, 5 Min. zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 5 ml HCl (1 : 1) auf zirka 60 ml mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert.

Der Ätherrückstand (150 mg) schmilzt nach Umkristallisieren aus Benzol bei 172°. Mischprobe mit Hydrochinon, Schmp. 172°.

Die wäßr. Phase wird mit Soda alkalisch gemacht; dabei scheidet sich ein körniger, grünbrauner Niederschlag (A) ab (1,53 g).

a) Aus (A) läßt sich in 70%iger Ausbeute durch langsames Sublimieren (0,001 Torr, 170 bis 180° Badtemp.) ein gelbgrünes kristallines Produkt vom Zersp. 259 bis 260° gewinnen. Leichtlöslich in Säuren und Laugen, wenig löslich in Äther, besser in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser und Sodalösung. Die Lösungen fluoreszieren blau.

b) (A) wird nach 10mal wiederholtem Aufnehmen in 5%iger HCl, Behandeln der Lösung mit Tierkohle und Ausfällen mit Sodalösung 4mal aus Methanol umgelöst. Schlecht ausgebildete Kriställchen vom Zersp. 260°.

Das *Chlorhydrat* ist ein weißes Pulver vom Zersp. 243°. Leichtlöslich in Wasser und Alkohol.

6-Acetoxy-pyridino-(1',2'; 1,2)-benzimidazol (III).

a) 10 mg (II) werden in 1 ml Essigsäureanhydrid 2 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Farblose Nadeln aus Benzol vom Schmp. 209°; quantitative Ausbeute. Lösungen zeigen starke Fluoreszenz.

b) Direkte Acetylierung von (A):

1,00 g (A) mit 12 ml Essigsäureanhydrid 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmen. Der harzige Abdampfrückstand sublimiert bei 160 bis 170° Badtemp. (0,001 Torr). Das Sublimat kristallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 209°. Ausbeute 445 mg.

Molgewicht nach *Rast*:

2,12, 9,28 mg in 55,61, 93,14 mg Campher: $\Delta t = 6{,}5°, 17{,}2°$; $M = 234, 231$.

$C_{13}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 69,02, H 4,45, N 12,38, $COCH_3$ 19,03,
Gef. C 68,78, H 4,52, N 12,64, $COCH_3$ 18,73, 19,10.

Pikrat der Acetylverbindung. Aus Methanol gelbe Nadeln, die bei 262° u. Zers. schmelzen.

Verseifung der Acetylverbindung mit 10%iger methanol. HCl, Verdampfen des Methanols, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Ausfällen mit Sodalösung sowie Umkristallisation aus Methanol führt zu einem Produkt vom Zersp. 259 bis 260°. Mischprobe mit (II) gibt keine Depression.

x-Methyl-6-acetoxy-pyridino-(1',2'; 1,2)-benzimidazol (VI bzw. VII).

Zu 1,22 g (0,01 Mol) in 5 ml Eisessig suspendiertem Toluchinon wird innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 0,47 g (0,005 Mol) 2-Aminopyridin in 3 ml Eisessig zugetropft. Nach dem Verdünnen mit 3 ml Wasser und 5 Min. Kochen werden 5 ml HCl (1 : 1) zugefügt und mit Wasser auf zirka 60 ml verdünnt.

Ätherextraktion der sauren Lösung gibt 90 mg Toluhydrochinon (Schmp. 124°). Die wäßr. Lösung wird mit Soda alkalisch gemacht und filtriert

(Rohausbeute: 800 mg). Das Rohprodukt wird analog (A) acetyliert. Ausbeute nach der Sublimation (0,001 Torr, 150 bis 170° Badtemp.): 420 mg vom Schmp. 129 bis 158°. Durch fraktionierte Kristallisation aus einem Benzin- (Sdp. 60 bis 80°) Benzol-Gemisch (3 : 10) werden 60 mg vom Schmp. 203 bis 204° (B) und 145 mg vom Schmp. 139 bis 140° (C) erhalten.

(B).

Molgewicht nach *Rast*:

4,43 mg in 49,84 mg Campher: $\Delta t = 14{,}3°$; $M = 241$.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 69,99, H 5,03, $COCH_3$ 17,91.
Gef. C 69,90, H 5,39, $COCH_3$ 18,25, 18,12.

Verseifung von (B) mit methanolischer HCl liefert das entacetylierte Produkt vom Zersp. 273° (aus Methanol).

(C).

Molgewicht nach *Rast*:

5,29 mg in 72,46 mg Campher: $\Delta t = 12{,}3°$; $M = 237$.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. $COCH_3$ 17,91. Gef. $COCH_3$ 17,80, 17,71.

Verseifung von (C) mit methanol. HCl liefert das entacetylierte Produkt vom Zersp. 222° (aus Methanol).

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Zur Kenntnis von Buchen-Sulfitablaugen*.

(Kurze Mitteilung.)

Von

Th. Kleinert und **Marietta Floriantschitsch.**

Aus der Zellwolle Lenzing Aktiengesellschaft, Lenzing (Oberösterreich).

(Eingelangt am 14. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Bei Untersuchungen über die Schaumbildung[1] in Buchen-Sulfitablaugen wurden aus Schaumproben Zellstoffasern isoliert, die einen erheblichen Gehalt an extrahierbaren, zum Teil stark kapillaraktiven Stoffen enthielten. Als Extraktionsmittel wurden Äther bzw. neutrale Äther-Äthylalkohol-Gemische verwendet. In den Extrakten wurden neben Fetten, Wachsen, auch harzartige, die *Liebermann-Storch*sche Reaktion zeigende Stoffe, sowie methoxylhaltige Substanzen gefunden. Aus den ätherischen Extraktlösungen schieden sich beim Stehen geringe Mengen eines bräunlich-cremefarbenen Körpers ab, der nach Waschen mit Äther der Methoxylbestimmung nach *Zeisel* unterworfen wurde. Es errechneten sich Methoxylwerte für die methoxylhaltige Substanz von 23 bis 24%. Diese Werte liegen über dem bekannten Methoxylgehalt des Buchenlignins[2]. Möglicherweise handelt es sich um höhermethoxylierte offene oder cyclisierte Diarylbutane vom Typ des Conidendrins oder Olivils. Denkt man sich im Conidendrin bzw. Olivil in einem aromatischen Ring eine zweite Methoxylgruppe eingetreten, dann errechnen sich Methoxylwerte für diese Produkte von 24,1% bzw. 22,9%, also ebenfalls Werte, die über dem Methoxylgehalt des Buchenlignins liegen.

In einer kürzlich erfolgten Veröffentlichung haben *Lackey*, *Moyer* und *Hearon*[3] eine neue Methode zur Isolierung von Conidendrin aus

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag.

[1] Die Veröffentlichung dieser Experimentaluntersuchungen erfolgt demnächst an anderer Stelle.

[2] *E. Hägglund*, Holzchemie, 2. Aufl., S. 229. 1939. — *K. Freudenberg* und *G. Dietrich*, Liebigs Ann. Chem. **563**, 146—156 (1949).

[3] *H. B. Lackey*, *W. W. Moyer* und *W. M. Hearon*, TAPPI **32**, 469 (1949).

Nadelholz-Sulfitablaugen durch Ausfällung mit organischen Flüssigkeiten beschrieben.

Wir haben versucht, die angegebene Methode auf Buchen-Sulfitablaugen anzuwenden. Es wurden Fällungen mittels Trichloräthylen bzw. Toluol versucht. Die so aus Buchen-Sulfitablaugen ausscheidbaren Mengen organischer Substanz waren sehr gering und ließen sich außerdem nur schwierig filtrieren. Die Abscheidung wurde verbessert, wenn in der Sulfitablauge vor Zusatz des organischen Fällungsmittels kleine Mengen (2 g/l) Kieselgur verteilt wurden. Die Niederschläge ließen sich dann ohne Schwierigkeit filtrieren und zentrifugieren. Die Aufarbeitung der Präzipitate erfolgte in verschiedener Weise. Die ohne Kieselgurzusatz erhaltenen Niederschläge wurden direkt verarbeitet, die mit Kieselgur gefällten dagegen erst einer Extraktion mit Trichloräthylen unterzogen, nachdem festgestellt worden war, daß die gefällten organischen Substanzen darin in geringem Maße löslich sind. Anschließend wurden die Extrakte verarbeitet. Zur Gewinnung der organischen Substanz wurde das organische Fällungs- oder Lösungsmittel durch Wasserdampfdestillation abgetrieben. Ebenso wurde mit der Toluolausschüttelung frischer Buchen-Sulfitablauge verfahren. Es zeigte sich, daß nach dem Abtreiben des Trichloräthylens bzw. Toluols mit dem Wasserdampf in geringen Mengen ein wasserlöslicher, zitronengelb gefärbter und aromatisch (zimtartig) riechender Stoff überging, der Halogen anlagert, leicht oxydierbar ist und dem anscheinend Aldehydnatur zukommt. Dieser Stoff läßt sich aus dem wäßrigen Destillat mit Äther ausschütteln. Die Ermittlung seiner Konstitution wird versucht werden. Die unlöslichen Rückstände der Wasserdampfdestillation wurden zur Entfernung von Fett- und Wachssubstanzen erschöpfend mit Äther extrahiert und der Methoxylbestimmung unterworfen. Die hellbraunen Rückstände ergaben in einem Falle Methoxylwerte von 21,4%.

Die geringeren Ausbeuten an fällbaren organischen Substanzen in Buchenablaugen gegenüber den von *Lackey*, *Moyer* und *Hearon*[3] bei Nadelholz-Sulfitablaugen erhaltenen können möglicherweise ihren Grund darin haben, daß die höhermethoxylierten Diarylbutane im Vergleich zum Conidendrin eine größere Löslichkeit in den angewandten Fällungsmitteln besitzen. Die bisher gewonnenen Produkte sind nicht genügend rein, um endgültige Schlüsse ziehen zu können. Vermutlich liegen Gemische vor. Es soll versucht werden, eine Trennung durch Adsorptionschromatographie der Lösungen in organischen Lösungsmitteln durchzuführen, ähnlich wie dies kürzlich von *A. Bailey*[4] an Lignin beschrieben wurde.

---

[4] *A. Bailey*, Paper Ind. Paper Wld. **31**, 205—209 (1949); Chem. Abstr. **43**, 5590 (1949); J. Amer. chem. Soc. **73**, 2325—2326 (1951).

Über das Triäthylendiamin (Bicyclo-[2,2,2]-1,4-diaza-octan)*.

IV. Mitteilung.

Von

O. Hromatka und C. Skopalik.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 19. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Die Konstitutionsformel des Triäthylendiamins (I), das der eine von uns *(O. H.)*[1] erstmals synthetisiert hatte, wurde in einer kürzlich erschienenen Arbeit[2] durch die Gewinnung beim thermischen Abbau des Dibrommethylats und durch dessen Umwandlung in N-[β-Dimethylaminoäthyl]-N′-methyl-piperazin beim *Braun*schen Abbau durch Umalkylierung weiter gesichert.

Trotzdem erschien es uns interessant, das Dibrommethylat des Triäthylendiamins bzw. die bisquaternäre Ammoniumbase II der klassischen Methode des *Hofmann*schen Ringabbaues zu unterwerfen, um einen weiteren Beweis für die Konstitutionsformel des Triäthylendiamins zu erbringen und gleichzeitig den Verlauf dieser Reaktion im speziellen Falle zu untersuchen. Der *Hofmann*sche Abbau wird im allgemeinen in zwei verschiedenen Ausführungsformen durchgeführt: a) durch thermische Zersetzung der Ammoniumbasen oder b) durch Behandeln der quaternären Salze mit Alkalilauge, wobei die entstandenen Reaktionsprodukte zusammen mit Wasserdampf abdestilliert werden.

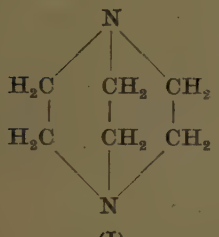
Wir unterwarfen zuerst das Dibrommethylat des Triäthylendiamins dem Abbau mit Kalilauge, änderten aber dabei die Methode b insoweit ab, daß reichlich Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde, um die flüchtigen Produkte schnell überzutreiben. Im Destillat, das in verdünnte Salzsäure geleitet wurde, konnten wir durch den Geruch *Acetaldehyd* feststellen. Dieser wurde hier wie auch in allen übrigen Fällen

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

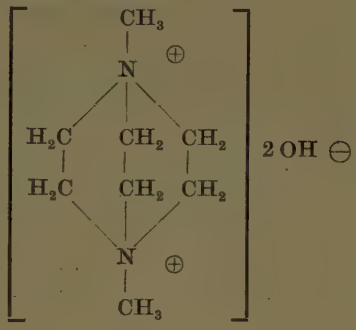
[1] *O. Hromatka*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1302 (1942). — *O. Hromatka* und *E. Engel*, ibid. **76**, 712 (1943).

[2] *O. Hromatka* und *O. Kraupp*, Mh. Chem. **82**, 880 (1951).

als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert. Ausbeute 13,8% d. Th. Als basisches Spaltstück wurde nur *N,N'-Dimethylpiperazin* isoliert und als 2,4-Dinitrophenolat vom Zersp. 214° charakterisiert.



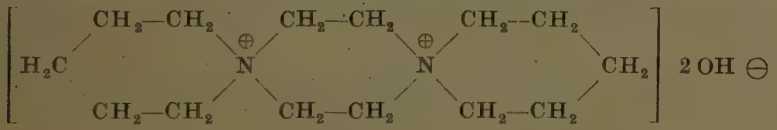
(I)



(II)

Das unerwartete Auftreten von Acetaldehyd veranlaßte uns, den *Hofmann*schen Abbau von II näher zu studieren und ihn auf Spaltstücke dieser Verbindung auszudehnen, die noch die Äthylendiaminbrücke enthalten; denn in der Literatur ist die Bildung von Acetaldehyd beim *Hofmann*schen Abbau nur vereinzelt beschrieben.

Brühl[3] will bei der Zersetzung einer quaternären Verbindung, der wir unzweifelhaft die Formel III zuordnen können, Acetaldehyd wahrgenommen



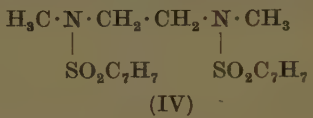
(III)

haben, den er aber infolge der geringen Substanzmengen nicht erfassen konnte. Ferner erhielten *Knorr* und *Matthes*[4] bei der trockenen Destillation von N-Methylmorpholin-N-hydroxymethylat Acetaldehyd neben β-Dimethylaminoäthyl-vinyl-äther. Endlich zerfällt nach *Meyer* und *Hopff*[5] Neurin bei der trockenen Destillation in Trimethylamin und Acetaldehyd.

Unser Ergebnis, daß wir nur 13,8% d. Th. Acetaldehyd fanden, konnte darauf beruhen, daß der *Hofmann*sche Abbau in verschiedener Richtung erfolgt, es konnte aber auch gebildeter Acetaldehyd durch die Gegenwart der Kalilauge verharzen. Tatsächlich blieben immer braune Harze bei der Destillation mit Wasserdampf zurück. Wir bereiteten daher aus dem Dibrommethylat des Triäthylendiamins mit Silberoxyd die Base II, die wir als kristallisiertes, hygroskopisches Hydrat erhielten.

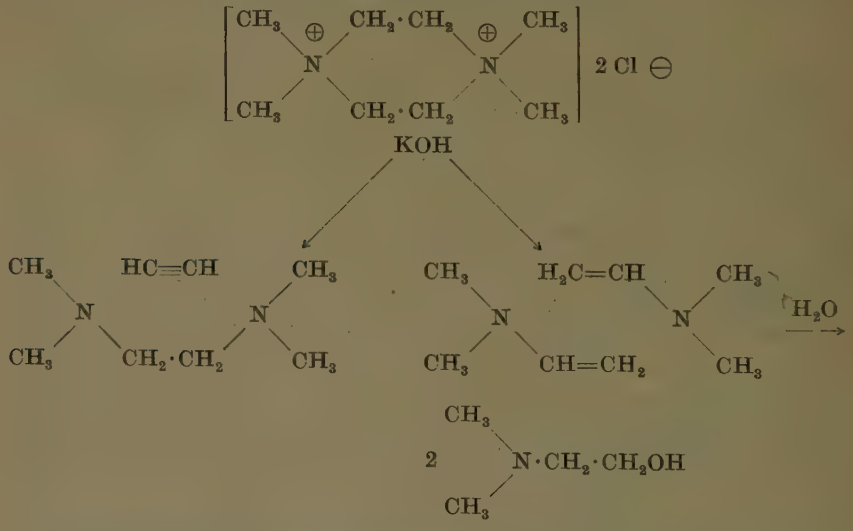
[3] *J. W. Brühl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **4**, 738 (1871).
[4] *L. Knorr* und *K. Matthes*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 736 (1900).
[5] *K. H. Meyer* und *H. Hopff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2274 (1921).

Bei der trockenen Destillation dieser Verbindung entstand ebenfalls Acetaldehyd, doch in wesentlich geringerer Ausbeute. Auch hier blieben nicht destillierbare braune Harze zurück. Die flüchtigen Basen wurden in diesem Falle durch Behandeln mit p-Toluol-sulfochlorid in solche, die keinen tertiären Stickstoff enthielten und alle übrigen getrennt. Auch bei dieser Modifikation des *Hofmann*schen Abbaues wurde als basisches Hauptprodukt N,N′-Dimethylpiperazin gewonnen. Aus der Fraktion der in Säuren unlöslichen Tosylverbindungen isolierten wir in sehr geringer Menge Kristalle vom Schmp. 168 bis 169°, die sich als Di-tosylverbindung des N,N′-Dimethyl-äthylendiamins (IV) erwiesen.



(IV)

Bisquaternäre Ammoniumsalze des N,N′-Dimethylpiperazins hat bereits *Knorr*[6] nach *Hofmann* abgebaut. Außer isolierten, quaternären Salzen verwendete *Knorr* auch das Hydrochlorid des β-Dimethylamino-äthylchlorids. Dabei bildete sich unter der Wirkung der Kalilauge primär das N,N′-Dimethylpiperazin-bis-chlormethylat. *Knorr* isolierte als basische Spaltprodukte in gleichen Mengen Tetramethyl-äthylendiamin und β-Dimethylamino-äthanol und als einziges N-freies Spaltstück *Acetylen*. Dementsprechend formulierte er den Reaktionsverlauf in folgender Weise:



Beim Nacharbeiten der von *Knorr* mit β-Dimethylaminoäthylchlorid durchgeführten Reaktion fanden wir dieselben basischen Spaltstücke.

[6] *L. Knorr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3507 (1904).

Auch Acetylen konnten wir als Kupferacetylid nachweisen. Daneben fanden wir aber auch *Acetaldehyd*.

Beim Abbau des reinen, aus N,N′-Dimethylpiperazin und Methylbromid erhaltenen Dibrommethylats mit Kalilauge unter Durchleiten von Wasserdampf fanden wir *Tetramethyl-äthylendiamin* als 2,4-Dinitrophenolat und Spuren von *β-Dimethylaminoäthanol*. *Acetaldehyd* wurde in einer Ausbeute von 30,7% d. Th. isoliert, während Acetylen in diesem Falle dem Nachweis entging.

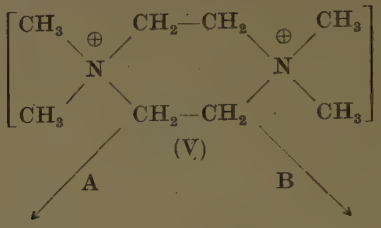
Endlich untersuchten wir den thermischen Abbau des isolierten N,N′-Dimethylpiperazin-bis-hydroxymethylats. Dabei fanden wir Acetaldehyd nur in Spuren; die destillierten Amine wurden der Reaktion mit p-Toluolsulfochlorid unterworfen. Während in der Fraktion der tertiären Basen als Hauptprodukt der Reaktion ausschließlich Tetramethyl-äthylendiamin vorlag, fanden wir in geringer Menge die Tosylverbindung von *Dimethylamin*.

Das von *Knorr* angegebene Reaktionsschema genügt nun für die von uns gefundenen Abbauprodukte nicht. Außerdem ist auch das Auftreten von Vinyl-dimethylamin als Zwischenprodukt der Bildung von β-Dimethylaminoäthanol abzulehnen. Erstere Verbindung wurde von *K. H. Meyer* und *H. Hopff* (l. c.) synthetisiert und ihr Verhalten gegen Wasser, Säuren und Alkalien studiert. Hierbei tritt Hydrolyse in Dimethylamin und Acetaldehyd ein, während die Bildung von β-Dimethylaminoäthanol nie beobachtet wurde. Es ist daher anzunehmen, daß letztere Verbindung direkt beim Zerfall der quaternären Ammoniumbase entsteht, was mit Hinweisen von *J. v. Braun*[7] bei seinen Studien über den *Hofmann*schen Abbau im Einklang steht. Dimethyl-vinylamin kann natürlich sehr gut Zwischenprodukt des Abbaues sein, führt aber dann zu den von uns gefundenen Endprodukten Acetaldehyd und Dimethylamin.

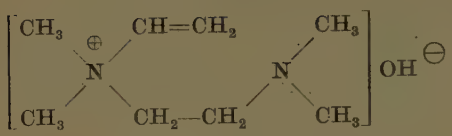
Die Verhältnisse des Zerfalles bisquaternärer Ammoniumbasen, in denen die N-Atome durch Äthylenbrücken verknüpft sind, sind überhaupt wesentlich komplizierter als bei monoquaternären Basen oder bei bisquaternären Verbindungen mit längerer C-Brücke. Wir wollen die theoretischen Möglichkeiten für den Zerfall des N,N′-Dimethylpiperazin-bis-hydroxymethylats (V) im folgenden Reaktionsschema aufzeigen. Hierbei setzen wir voraus, daß die Abspaltung von Methanol aus dem quaternären Hydroxymethylat nicht eintritt, sondern die Haftfestigkeit der Methylgruppe am Stickstoff größer ist als die der übrigen Substituenten. Wir haben auch die durch Abspaltung von zwei oder einem Molekül Methanol möglichen Abbaubasen: N,N′-Dimethylpiperazin, Trimethyl-β-oxyäthyl-äthylendiamin und das aus Trimethyl-vinyl-

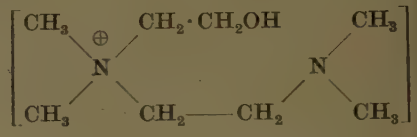
[7] *J. v. Braun* und *G. Kirschbaum*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 2261 (1919).

äthylendiamin durch Abspaltung der Vinylgruppe entstehende Trimethyläthylendiamin ebensowenig gefunden wie Methanol.

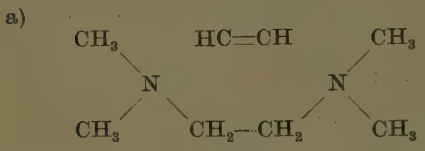


(V)



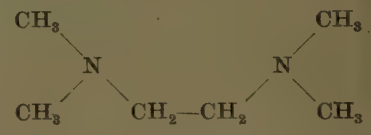


und weiterhin:

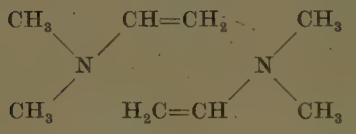


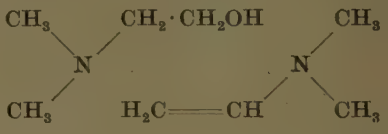
und weiterhin:

$CH_2{=}CHOH\ (CH_3CHO)$

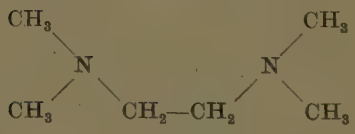


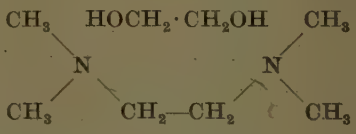
b)



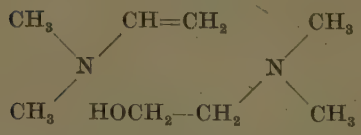


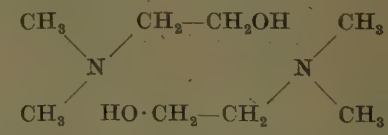
c) $HOCH{=}CH_2\ (CH_3{\cdot}CHO)$





d)





Dabei wird in allen Fällen Dimethyl-vinylamin in Dimethylamin und Acetaldehyd gespalten werden.

Mit Ausnahme des Äthylenglykols, dessen Nachweis wir nicht versucht haben, wurden alle möglichen Endprodukte der Spaltung isoliert. Außer dieser Verbindung lassen sich zwar alle Spaltstücke auch aus der Reihe A allein ableiten, bei der das erste quaternäre N-Atom unter

Bildung von Vinylverbindungen gesprengt wird. Weil wir aber auch in der Reihe A bei der Spaltung des zweiten quaternären N-Atomes nach c und d die Bildung von Hydroxylverbindungen annehmen müssen, um die Bildung von Acetaldehyd und β-Dimethylaminoäthanol zu erklären, ist zu vermuten, daß auch die erste Spaltung sowohl in Richtung A wie B erfolgt. Eine klare Entscheidung kann nicht getroffen werden.

Wir verzichten darauf, das Schema des Abbaus der quaternären Base II des Triäthylendiamins in Formelbildern zu bringen, da es durch sinngemäße Übertragung der Reaktionen, die beim Abbau der Base V möglich sind, leicht abgeleitet werden kann.

Wir haben in diesem Falle, wie erwähnt, das bei den analogen Stufen A a, A c, B a und B c erwartete N,N'-Dimethylpiperazin als Hauptprodukt isoliert, ebenso den nach A b, A c, A d, B a, B b erwarteten Acetaldehyd. Nach A a mußte Acetylen entstehen. Wurde die Zersetzung des Bisbrommethylats des Triäthylendiamins unter Durchleiten von Stickstoff ausgeführt, konnte tatsächlich in einem Absorptionsgefäß mit ammoniakalischer Kupferlösung Kupferacetylid gefunden werden.

Endlich ist das Vorliegen der Ditosylverbindung des N,N'-Dimethyläthylendiamins in kleiner Menge der Beweis, daß nach A b die intermediäre Bildung von symmetrischem Dimethyldivinyl-äthylendiamin stattfindet, dessen Vinylgruppen unter Bildung von Acetaldehyd und der disekundären Base N,N'-Dimethyläthylendiamin abgespalten werden. Sekundär-tertiäre Diamine sind entweder nicht entstanden oder bei der Tosylierung dem Nachweis entgangen. Ebenso wurde auf Äthylenglykol nicht geprüft.

Nun wurden unsere Untersuchungen auf den *Hofmann*schen Abbau des *Tetramethyl-äthylendiamins* ausgedehnt. Das Bishydroxymethylat dieser Verbindung wurde von *Skraup* und *Philippi*[8] durch thermische Zersetzung abgebaut und dabei durch Abspaltung von Methanol Tetramethyl-äthylendiamin erhalten. Es war von Interesse, ob demgegenüber der Abbau des Dibrommethylats mit Kalilauge nach dem Schema stattfände, wie wir es bei den quaternären Verbindungen des Triäthylendiamins und des N,N'-Dimethylpiperazins gefunden hatten. Hierbei müßte durch Abbau am ersten quaternären N-Atom Trimethylamin neben Neurin und Cholin entstehen. Der weitere Abbau dieser monoquaternären Basen ist in der Literatur mehrfach beschrieben. *Meyer* und *Hopff* (l. c.) haben bei der trockenen Destillation von Neurin neben Trimethylamin und Acetaldehyd auch Dimethylvinylamin bzw. das daraus durch Hydrolyse entstandene Dimethylamin gefunden. Es muß also hier ebenfalls die Abspaltung von Methanol eingetreten sein. Acetylen

[8] *Z. Skraup* und *E. Philippi*, Mh. Chem. **32**, 363 (1911).

wurde nicht als Spaltprodukt erwähnt, obwohl seine Bildung nicht unwahrscheinlich ist.

Bei der trockenen Destillation von Cholin fanden *Meyer* und *Hopff* (l. c.) hauptsächlich Trimethylamin, Glykol und Polyäthylenglykol neben geringen Mengen von Dimethylvinylamin und β-Dimethylaminoäthanol als Produkte einer Abspaltung von Methanol. Schon früher hatten sich *Nothnagel*[9] und *Wurtz*[10] mit dem Abbau des Cholins beschäftigt und letzterer hat Glykol und Polyäthylenglykole aus den Abbauprodukten isoliert. Die Bildung letzterer Verbindungen läßt sich vielleicht mit einem intermediären Auftreten von Äthylenoxyd erklären, das wir bei den bisherigen Schemata allerdings nicht berücksichtigt haben. Die Bildung von Acetaldehyd wurde für den Cholinabbau nicht angegeben.

Wir selbst konnten den Abbau des Tetramethyl-äthylendiamin-bis-brommethylats mit Kalilauge in *zwei Stufen* verfolgen. Bei der Anfangskonzentration von etwa 15% KOH wurde 1 Mol Trimethylamin in einer Ausbeute von 96,1% d. Th. als 2,4-Dinitrophenolat isoliert. In dieser Phase traten noch keine N-freien Spaltstücke auf. Als durch Eindampfen die Laugenkonzentration auf über 25% anstieg, wurde ein zweites Mol Trimethylamin, diesmal in einer Ausbeute von 70,5% d. Th. als Pikrat isoliert. Das Pikrat hat gegenüber dem 2,4-Dinitrophenolat den Vorteil größerer Beständigkeit gegen Dissoziation, wodurch der Schmelzpunkt schärfer und leichter reproduzierbar wird.

Aus dem Destillat der zweiten Phase des Abbaues ließ sich Acetaldehyd mit einer Ausbeute von 8,2% d. Th. isolieren. Die Bildung des Acetaldehyds konnte über das Zwischenprodukt *Neurin* erfolgt sein, für dessen Spaltung sie bekannt war (siehe oben). Sie konnte aber auch über das Zwischenprodukt *Cholin* eingetreten sein, unter dessen Abbauprodukten Acetaldehyd noch nicht in der Literatur beschrieben war.

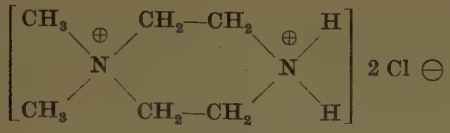
Wir schlossen auch diese Lücke durch den Abbau von Cholinbromid mit wäßriger Kalilauge und fanden 2,5% d. Th. Acetaldehyd. Hingegen fanden wir Dimethylamin, das in der Literatur ebenfalls als Abbauprodukt angegeben wurde, nicht, obwohl wir die Isolierung über die Tosylverbindung versuchten.

Nach diesen Untersuchungen an bisquaternären Verbindungen wandten wir uns dem Studium des *Hofmann*schen Abbaues monoquaternärer Verbindungen des Piperazins und Triäthylendiamins zu.

Hromatka und *Kraupp* (l. c.) haben eine Synthese des N-Methylpiperazin-N-chlormethylats (VI) aus Di-[β-chloräthyl]-ammoniumchlorid und Dimethylamin angegeben.

---

[9] *G. Nothnagel*, Arch. Pharmaz. **232**, 275 (1894).
[10] *A. Wurtz*, Ann. Suppl. **6**, 197 (1868).

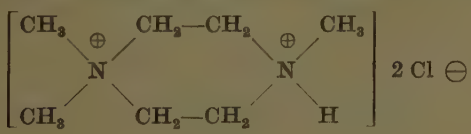


(VI)

Um die Konstitution dieser Verbindung weiter zu erhärten, synthetisierten wir sie aus N-Carbäthoxypiperazin[11], das mit Formaldehyd und Ameisensäure methyliert und mit Jodmethyl in das quaternäre Jodid verwandelt wurde. Durch Kochen mit Salzsäure wurde die Carbäthoxygruppe entfernt. Die monoquaternäre Verbindung wurde in Form des 2,4-Dinitrophenolats vom Schmp. 186° mit der früher erhaltenen Verbindung identifiziert.

Die Verbindung VI erwies sich als äußerst beständig gegen kochende Kalilauge. Erst wenn die KOH-Konzentration über 40% anstieg, trat Zerfall in Acetaldehyd (41,8% d. Th.) und asymm. Dimethyl-äthylendiamin ein. Beim *Hofmann*schen Abbau durch trockene Destillation der Ammoniumbase erhielten wir dasselbe basische Spaltstück, Acetaldehyd allerdings nur in 3,5% d. Th.

Als letztes Piperazinderivat untersuchten wir das Monochlormethylat des N,N'-Dimethylpiperazins (VII), das wir aus Methyl-di-[β-chloräthyl]-ammoniumchlorid und Dimethylamin herstellten. Auf die äußerst



(VII)

schwierige Isolierung des Salzes wurde aber verzichtet und das Rohprodukt mit Kalilauge und Wasserdampf behandelt. Es entstand Acetaldehyd (34,1% d. Th.). Eine bei 114 bis 117° destillierende Base hielten wir nach der Analyse des 2,4-Dinitrophenolats für Trimethyl-äthylendiamin. Da aber *v. Braun* und Mitarbeiter[12] den Sdp. 140° angaben, synthetisierten wir die Base aus asymm. Dimethyl-äthylendiamin über die Formylverbindung und Reduktion der Formylgruppe mit $LiAlH_4$ nach der Arbeitsweise von *Wessely* und *Swoboda*[13]. Der Mischschmp. der 2,4-Dinitrophenolate zeigte die Identität der Basen.

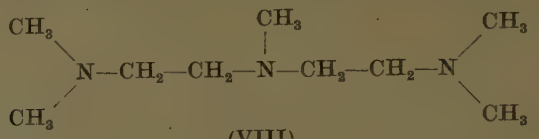
Hingegen erwies sich eine bei 137 bis 142° siedende Base nach der Analyse des 2,4-Dinitrophenolats als Pentamethyl-diäthylen-triamin (VIII),

[11] *T. S. Moore, M. Boyle* und *V. M. Thorn*, J. chem. Soc. London **1929**, 39.

[12] *J. v. Braun, K. Heider* und *E. Müller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 740 (1918).

[13] *F. Wessely* und *W. Swoboda*, Mh. Chem. **82**, 621 (1951).

das bereits als Nebenprodukt bei der Reaktion von Methyl-di-[β-chloräthyl]-ammoniumchlorid mit Dimethylamin entstanden sein mußte.



(VIII)

Die trockene Destillation des N,N'-Dimethylpiperazin-N-hydroxymethylats gab ebenfalls Trimethyl-äthylendiamin als basisches Spaltstück. Acetaldehyd konnte dagegen nicht exakt nachgewiesen werden.

Die Herstellung der Ammoniumbase mit Silberoxyd gab Gelegenheit, die Verbindung als reines 2,4-Dinitrophenolat zu charakterisieren.

Wir sind damit beschäftigt, monoquaternäre Salze des Triäthylendiamins herzustellen und dem *Hofmann*schen Abbau zu unterwerfen. Über diese Arbeiten werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

Experimenteller Teil.

Abbau des Dibrommethylats des Triäthylendiamins mit Kalilauge.

5,0 g Dibrommethylat des Triäthylendiamins wurden mit 80 ml 30%iger KOH versetzt und unter Durchleiten von Wasserdampf abgebaut. Das Destillat wurde in vorgelegter verd. HCl aufgenommen. Da die saure Lösung nach Acetaldehyd roch, wurde sie nochmals abdestilliert und im Destillat der Acetaldehyd durch Zusatz einer schwefelsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt. Ausbeute 0,46 g (13,8% d. Th.). Nach 1maligem Umkristallisieren aus Benzin (120 bis 130°) und 2maligem aus Alkohol schmolz das 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 165°. In diesem und allen folgenden Fällen wurde die Identität der Verbindung durch Mischschmp. festgestellt.

Der salzsaure Rückstand vom Abdestillieren des Acetaldehyds wurde zur Trockne gedampft. Rückstand 3,0 g. Die durch starke Kalilauge in Freiheit gesetzten Basen wurden erschöpfend ausgeäthert und in das 2,4-Dinitrophenolat verwandelt. Aus Alkohol umkristallisiert; 1 g Substanz in zirka 125 ml siedendem Alkohol löslich. Schmp. 214° u. ger. Zers. Durch Mischschmp. erwies sich die Verbindung als N,N'-Dimethyl-piperazin-2,4-dinitrophenolat.

Die Analysensubstanz wurde bei 78° und 12 Torr getrocknet.

$C_6H_{14}N_2 \cdot 2\,C_6H_4O_5N_2$. Ber. C 44,82, H 4,59.
Gef. C 44,94, 45,13, H 4,38, 4,50.

Abbau der Ammoniumbase II.

Aus 3,6 g Dibrommethylat des Triäthylendiamins wurde in bekannter Weise mit Silberoxyd eine wäßr. Lösung der Ammoniumbase II hergestellt und im Vakuumexsikkator über KOH und endlich P_2O_5 bei Zimmertemp. zur Trockne gebracht. Schwacher Aldehydgeruch und Gelbfärbung zeigten beginnende Zersetzung auch unter den gewählten milden Bedingungen. Der kristallisierte Rückstand wurde in einem Fraktionierkolben im Ölbad

erhitzt. Der Vorstoß tauchte in eisgekühlte 10%ige HCl. Bei einer Badtemp. von 80° schmolz die Ammoniumbase unter beginnender Gasentwicklung, bei 120° wurde die Zersetzung vollständig. Durch Steigerung der Badtemp. auf 150° wurden die Basen vollständig überdestilliert. Acetaldehyd wurde im Destillat der salzsäuren Lösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bestimmt. Ausbeute 3,7% d. Th.

Der Salzrückstand — 1,85 g — wurde in wenig Wasser gelöst und unter Eiskühlung und Rühren anteilsweise mit 50 ml 10%iger NaOH und 1,5 g fein gepulvertem p-Toluolsulfochlorid versetzt. Nach 30 Min. Rühren wurde am absteigenden Kühler *langsam* erhitzt, wobei überschüssiges p-Toluolsulfochlorid zerstört wurde und die tertiären Basen zum Teil mit Wasserdampf übergingen. Die Destillation der Basen wurde hierauf durch Durchleiten von Wasserdampf vervollständigt. Das Destillat wurde in verd. HCl geleitet. Der Eindampfrückstand dieses Destillats betrug 1,65 g. Die wäßr. Lösung dieser Hydrochloride wurde mit einer konz. siedenden Lösung von Natrium-2,4-dinitrophenolat versetzt. Beim Abkühlen schied sich das 2,4-Dinitrophenolat des N,N′-Dimethylpiperazins aus. Schmp. 214°, Ausbeute 75% d. Th.

Aus dem alkalischen Rückstand der Wasserdampfdestillation der tertiären Basen schieden sich Kristalle ab, die ausgeäthert wurden. Ätherrückstand 0,3 g. Durch Umkristallisieren aus Benzin (70 bis 80°) und aus Alkohol farblose Nadeln, Schmp. 168 bis 169°, unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. Nach der folgenden Analyse erwies sich die Substanz als Ditosylverbindung des N,N′-Dimethyl-äthylendiamins.

Trocknen der Analysensubstanz bei 78° und 12 Torr.

$C_{18}H_{24}O_4N_2S_2$. Ber. C 54,52, H 6,10, S 16,17.
Gef. C 54,78, 54,64, H 6,16, 6,11, S 15,66, 15,66.

Zum Vergleich durch Mischschmp. wurde die Verbindung nach *W. R. Boon*[14] hergestellt und die Identität bewiesen.

Nachweis von Acetylen beim Abbau des Dibrommethylats des Triäthylendiamins.

Zum Nachweis des Acetylens wurden 10,5 g Dibrommethylat des Triäthylendiamins mit 100 ml 30%iger KOH im Stickstoffstrom zum Sieden erhitzt. Das Destillat wurde in bekannter Weise in verd. HCl eingeleitet. Die mit dem Stickstoff übergehenden Gase wurden durch 3 Waschflaschen geleitet; die 1. enthielt gesättigte Sodalösung, die 2. war eine leere Sicherheitsflasche; in der 3., die *v. Ilosvay*sches Reagens enthielt, fiel rotbraunes Kupferacetylid aus, das in seinen Eigenschaften, vor allem der Löslichkeit unter Gasentwicklung in 2 n HCl, mit einem aus Acetylen erhaltenen Präparat übereinstimmte.

Reaktion des β-Dimethylaminoäthylchlorids mit Kalilauge.

10,0 g β-Dimethylaminoäthylchlorid · HCl wurden in 25 ccm Wasser gelöst und mit 100 ml 30%iger KOH versetzt, wobei sich die Base als Öl abschied. Um den Nachweis von Acetylen zu ermöglichen, wurde Stickstoff durchgeleitet und die oben beschriebene Apparatur verwendet. Beim Erhitzen auf eine Ölbadtemp. von 110 bis 120° schieden sich in der öligen Base feste Ammoniumsalze aus und es trat Dunkelfärbung und Verharzung ein. Basen

[14] *W. R. Boon*, J. chem. Soc. London **1947**, 307.

und Wasser wurden in vorgelegte eisgekühlte verd. HCl geleitet. Das Acetylen wurde durch die Abscheidung von Kupferacetylid nachgewiesen. In einem Fünftel des salzsauren Destillats wurde Acetaldehyd in üblicher Weise mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt. Ausbeute 0,10 g (6,4% d. Th.). Die restlichen vier Fünftel des Destillats wurden eingedampft. Ausbeute 4,10 g. Der Rückstand wurde in sehr wenig Wasser heiß gelöst und mit absol. Alkohol versetzt, wobei 0,4 g Tetramethyläthylendiamin · 2 HCl vom Zersp. 303° auskristallisierten. Die Mutterlauge wurde mit einer heißen, wäßr. Pikrinsäurelösung versetzt, wodurch 2,50 g Tetramethyläthylendiaminpikrat ausfielen, die nach Umkristallisieren aus Wasser den Zersp. 253 bis 254° zeigten. Die Mutterlauge der Pikratfällung wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das in verd. HCl geleitete Destillat wurde eingeengt und mit Goldchlorid versetzt. 1,75 g rohes Chloraurat vom Zersp. 194°. Nach 2maligem Umkristallisieren wurde ein Zersp. von 200° beobachtet.

Abbau des N,N′-Dimethylpiperazin-bis-brommethylats.

5,0 g N,N′-Dimethylpiperazin-bis-brommethylat wurden mit 80 ml 30%iger KOH unter Durchleiten von Wasserdampf erhitzt, wobei sich braune Harze ausschieden. Das Destillat wurde in eisgekühlte verd. HCl geleitet. Zur salzsauren Lösung wurde eine schwefelsaure Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin bis zur vollständigen Fällung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons des Acetaldehyds zugefügt. Ausbeute 1,03 g (30,7% d. Th.). Das Filtrat dieser Fällung wurde mit Kalilauge fast neutralisiert, eingeengt, stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Die in Salzsäure aufgenommenen Basen wurden zur Trockne gedampft. 2,2 g Hydrochloride wurden in bekannter Weise in die 2,4-Dinitrophenolate verwandelt, die sich beim Abkühlen der wäßr. Lösung in großen gelben Nadeln abschieden. Ausbeute 3,72 g. Nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Aceton Schmp. 171,5°. Nach dem Mischschmp. lag das 2,4-Dinitrophenolat des Tetramethyl-äthylendiamins vor.

Trocknen der Analysensubstanz bei 100° und 12 Torr.

$C_6H_{16}N_2 \cdot 2\,C_6H_4O_5N_2$. Ber. C 44,66, H 4,95.
Gef. C 44,74, 44,54, H 4,78, 4,96.

Die Mutterlaugen der 2,4-Dinitrophenolatfällung wurden alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das in Salzsäure aufgenommene Destillat wurde eingedampft. 0,75 g Hydrochloride wurden in wenig Wasser gelöst und in das Chloraurat verwandelt. Durch oftmaliges Umkristallisieren aus Wasser gelang es schließlich, eine kleine Menge Chloraurat des β-Dimethylamino-äthanols vom Schmp. 193° zu gewinnen.

Abbau der Ammoniumbase V.

6,0 g N,N′-Dimethylpiperazin-bis-brommethylat wurden in wäßr. Lösung mit Silberoxyd behandelt und das Filtrat eingedampft. Die nicht kristallisierende Ammoniumbase wurde thermisch abgebaut. Die Zersetzung begann bei der Ölbadtemp. von 110 bis 120° und wurde durch langsame Temperatursteigerung bis 200° vervollständigt. Das Destillat wurde in einer mit Kohlensäure-Aceton gekühlten Vorlage gesammelt und hierauf in verd. HCl aufgenommen. Beim Zusatz von schwefelsaurem 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstand eine geringe Trübung, die sich nach mehrstündigem Stehen zwar

etwas vermehrte, aber die Isolierung eines definierten, reinen Dinitrophenylhydrazons nicht ermöglichte. Das Filtrat wurde fast neutralisiert, eingeengt, stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Die Hydrochloride der Basen — 2,35 g — wurden in Wasser aufgenommen und mit 2,0 g p-Toluolsulfochlorid und 60 ml 10%iger NaOH unter Eiskühlung 1 Std. gerührt. Bei der nachfolgenden Destillation mit Wasserdampf wurde die Tosylverbindung des Dimethylamins zusammen mit den tertiären Basen im angesäuerten Destillat gefunden. Die Kristalle wurden ausgeäthert, der Ätherrückstand — 0,1 g — wurde aus Benzin (Sdp. 70 bis 80°) umkristallisiert. Schmp. 82°. Vergleich mit einem aus Dimethylamin hergestellten Tosylat vom Schmp. 83°. Aus der salzsauren wäßr. Lösung wurden die Basen durch Sättigen mit Kalilauge und Ausäthern gewonnen. Die Ätherlösung wurde mit einer ätherischen Lösung von 2,4-Dinitrophenol versetzt und der Niederschlag nacheinander aus Alkohol und Aceton umkristallisiert. Das 2,4-Dinitrophenolat des Tetramethyl-äthylendiamins schmolz bei 171°.

Es gelang nicht, das β-Dimethylamino-äthanol als 2,4-Dinitrophenolat zu isolieren.

Abbau des Tetramethyläthylendiamin-bis-brommethylats mit Kalilauge.

5,0 g Tetramethyl-äthylendiamin-bis-brommethylat wurden in 10 ml Wasser gelöst, mit 50 ml 20%iger KOH versetzt und unter Durchleiten von Wasserdampf abgebaut. Das in vorgelegter, verd. HCl aufgenommene Destillat gab mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin keine Fällung. Die salzsaure Basenlösung wurde zur Trockne gedampft. 1,50 g (96,1% d. Th.). Die Hydrochloride wurden in bekannter Weise in das 2,4-Dinitrophenolat verwandelt, welches sich beim Abkühlen in gelben Nadeln abschied, die aus Alkohol umkristallisiert bei 193° schmolzen. Die Identität des Salzes mit Trimethylamin-2,4-dinitrophenolat wurde durch Mischschmp. erwiesen.

Durch Einengen des Destillationsrückstandes bis auf eine Konzentration von 28% KOH und gleichzeitiges Durchleiten von Wasserdampf wurde erneut ein basisch reagierendes Destillat erhalten und in verd. HCl aufgenommen. Acetaldehyd wurde in üblicher Weise mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt. Ausbeute 0,30 g (8,2% d. Th.). Das Filtrat dieser Fällung wurde erneut alkalisch mit Wasserdampf destilliert und das in vorgelegter, verd. HCl aufgenommene Destillat zur Trockne gedampft. 1,1 g (70,5% d. Th.). Das Hydrochlorid wurde in wenig Wasser gelöst, mit 50%iger KOH versetzt und die Base ausgeäthert. Das durch Zugabe einer ausreichenden Menge ätherischer Pikrinsäurelösung gefällte Trimethylamin-pikrat gab nach Umkristallisieren aus absol. Alkohol Nadeln vom Schmp. 218 bis 220° (u. Zers.).

Abbau des Cholinbromids mit Kalilauge.

8,0 g Cholinbromid wurden mit 40 ml 40%iger KOH unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf erhitzt und das Destillat in verd. HCl geleitet. Acetaldehyd wurde im Destillat in üblicher Weise bestimmt. Ausbeute 0,20 g 2,4-Dinitrophenylhydrazon (2,1% d. Th.).

Das mit Kalilauge fast neutralisierte und stark eingeengte Filtrat der Aldehydbestimmung wurde stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das in verd. HCl geleitete Destillat ergab nach dem Eindampfen 1,80 g Hydrochloride. Diese wurden in wenig Wasser aufgenommen und mit 25 ml 20%iger KOH und 1,0 g gepulvertem p-Toluolsulfochlorid unter

Eiskühlung 15 Min. gerührt. Die aus dem Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destillierten tertiären Basen wurden in verd. HCl geleitet. Der Eindampfrückstand dieses Destillats wurde wie üblich in das 2,4-Dinitrophenolat verwandelt. Nach Umkristallisieren aus absol. Alkohol gelbe Nadeln des Trimethylamin-2,4-dinitrophenolats vom Schmp. 194°. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil der Amintrennung wurde ausgeäthert, doch gab der Ätherextrakt beim Abdampfen keinen Rückstand.

N-Carbäthoxy-N'-methylpiperazin-N'-jodmethylat.

1,7 g Monocarbäthoxypiperazin, 3,6 ml 92%ige Ameisensäure und 0,7 ml 40%ige Formalinlösung wurden mit Rückflußkühlung im siedenden Wasserbad bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung erhitzt (zirka 1 Std.). Nachher wurde unter Kühlung mit 20%iger KOH gegen Phenolphthalein neutralisiert, die Lösung mit Kaliumkarbonat gesättigt und das N-Carbäthoxy-N'-methylpiperazin mit Äther im Extraktionsapparat erschöpfend ausgezogen. Der getrocknete Ätherextrakt wurde mit 2 g Methyljodid versetzt. Die bei Zimmertemp. stattfindende Reaktion war nach 2 Stdn. beendet. Die ausgeschiedenen Kristalle, 1,75 g (49,4% d. Th.) schmolzen nach Umkristallisieren aus Aceton bei 199°. 1 g Substanz ist in 60 ml siedendem Aceton löslich.

Die Analysensubstanz wurde bei 78° und 12 Torr getrocknet.

$C_9H_{19}O_2N_2J$. Ber. J 40,39. Gef. J 40,19.

N-Methylpiperazin-N-chlormethylat (VI).

0,95 g N-Carbäthoxy-N'-methylpiperazin-N'-jodmethylat wurden mit 10 ml 20%iger HCl 48 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Eindampfen zur Trockne wurde das Reaktionsprodukt in wenig Wasser aufgenommen und mit einer heißen Lösung von 2,4-Dinitrophenolnatrium versetzt. Beim Abkühlen lange, gelbe Nadeln, die aus Wasser umkristallisiert wurden. Schmp. 186°. Der Mischschmp. mit der von *Hromatka* und *Kraupp* (l. c.) erhaltenen Verbindung VI gab keine Depression.

Abbau von Verbindung VI mit Kalilauge.

2,0 g Hydrochlorid des N-Methylpiperazin-N-chlormethylats wurden mit 50 ml 40%iger KOH versetzt und unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf erhitzt. Der Abbau trat nur bei einer Konzentration von mindestens 40% KOH ein. Das Destillat wurde in vorgelegter verd. HCl aufgenommen und der Acetaldehyd wie üblich als 2,4-Dinitrophenylhydrazon bestimmt. Ausbeute 1,0 g (41,8% d. Th.). Das Filtrat dieser Fällung wurde mit Kalilauge fast neutralisiert, eingeengt, mit überschüssiger Kalilauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das in Salzsäure geleitete Destillat gab nach dem Eindampfen 1,1 g Rückstand, welcher wie üblich in das 2,4-Dinitrophenolat verwandelt wurde. Dieses schmolz, selbst nach mehrmaligem Umkristallisieren, aus verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Wasser, Aceton) unscharf bei 170°. Trotzdem erwies sich das Produkt bei der Analyse als 2,4-Dinitrophenolat des N,N-Dimethyl-äthylendiamins.

Das Salz wurde zur Analyse bei 100° und 12 Torr getrocknet.

$C_4H_{12}N_2 \cdot 2\,C_6H_4O_5N_2$. Ber. C 42,10, H 4,41, N 18,43.
Gef. C 42,60, 42,71, H 4,33, 4,45, N 18,33.

Das aus reinem N,N-Dimethyl-äthylendiamin in alkohol. Lösung hergestellte 2,4-Dinitrophenolat, Nadeln vom Schmp. 179°, gab mit der beim Abbau erhaltenen Verbindung keine Depression des Schmp.

Abbau des N-Methylpiperazin-N-hydroxymethylats.

3,5 g VI wurden in wäßr. Lösung mit Silberoxyd behandelt und das Filtrat bei Zimmertemp. im Vak. eingedampft. Die nicht kristallisierende Ammoniumbase wurde thermisch abgebaut. Die bei einer Badtemp. von 160 bis 170° beginnende Zersetzung wurde durch längeres Erhitzen auf 180 bis 190° vervollständigt. Im Reaktionsgefäß blieben etwa 30% harzige, undestillierbare Produkte zurück. Das Destillat wurde in verd. HCl geleitet und Acetaldehyd als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vollständig gefällt. Ausbeute 0,14 g (3,3% d. Th.). Die aus dem Filtrat auf übliche Weise gewonnenen Hydrochloride — 1,08 g — wurden in wäßr. Lösung mit einer ausreichenden Menge Natriumpikrat versetzt, wobei das schwerlösliche Pikrat des N,N-Dimethyl-äthylendiamins vom Zersp. 210° in einer Ausbeute von 98% d. Th. ausfiel. Das Salz, dessen Zersp. sich durch Umkristallisieren aus Wasser nicht mehr erhöhte, wurde mit synthetischem Pikrat verglichen.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° und 12 Torr getrocknet.

$C_4H_{12}N_2 \cdot 2\,C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 35,17, H 3,32, N 20,49.
Gef. C 35,58, 35,49, H 3,31, 3,41, N 20,32, 20,40.

N,N'-Dimethyl-piperazin-N-chlormethylat · HCl (VII).

26,7 g Methyl-di-(β-chloräthyl)-ammoniumchlorid wurden mit 22 ml Methanol und 18 g Dimethylamin in einem Jenaer Glasautoklaven 5 Stdn. auf 48° erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. abgedampft. Trockenrückstand 42,8 g.

Abbau von Verbindung VII (Rohprodukt) mit Kalilauge.

20,0 g Rohprodukt (entsprechend maximal 13,1 g der reinen Verbindung VII) wurden mit 120 ml 50%iger KOH unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf erhitzt und das Destillat in vorgelegte verd. HCl geleitet. Die salzsaure Lösung wurde erneut destilliert und im Destillat Acetaldehyd wie üblich bestimmt. Ausbeute 4,97 g 2,4-Dinitrophenylhydrazon (34% d. Th. bezogen auf 13,1 g).

Der salzsaure Rückstand vom Abdestillieren des Acetaldehyds wurde mit 50%iger KOH versetzt und die Basen im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Ätherauszug wurde über Ätzkali getrocknet und die nach Abdestillieren von Äther und Dimethylamin erhaltenen Basen bei 740 Torr fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf destillierte eine Fraktion bei 114 bis 117°. Ausbeute 1,25 g. Eine weitere Fraktion destillierte bei 139 bis 142° (0,36 g).

0,10 g der Hauptfraktion wurden in alkohol. Lösung mit 2,4-Dinitrophenol in heißem Alkohol versetzt. Beim Abkühlen kristallisierte das 2,4-Dinitrophenolat in gelbbraunen Nadeln. Nach Umkristallisieren aus Alkohol und aus Aceton schmolz das Salz bei 158 bis 159°. Die Analyse erwies das Vorliegen von Trimethyl-äthylendiamin-2,4-dinitrophenolat. Der Mischschmp. mit synthetischem Salz (siehe unten) ergab keine Depression des Schmp.

Die Verbindung wurde zur Analyse bei 58° und 12 Torr getrocknet.

$C_5H_{14}N_2 \cdot 2\,C_6H_4O_5N_2$. Ber. C 43,40, H 4,72.
Gef. C 43,41, 43,44, H 4,79, 4,80.

Die Fraktion von 139 bis 142° wurde in Alkohol gelöst und mit 2,4-Dinitrophenol in heißem Alkohol versetzt. Beim Abkühlen Kristallabscheidung.

Nach Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 128 bis 129°. Die Substanz erwies sich nach der folgenden Analyse als 2,4-Dinitrophenolat des Pentamethyl-diäthylen-triamins (VIII).

Die Analysensubstanz wurde bei 58° und 12 Torr getrocknet.

$C_9H_{23}N_3 \cdot 3\,C_6H_4O_5N_2$. Ber. C 44,69, H 4,86, N 17,37.
Gef. C 44,82, 44,90, H 4,90, 4,90, N 17,69.

N,N-Dimethyl-N'-formyl-äthylendiamin.

4,4 g N,N-Dimethyl-äthylendiamin wurden mit 25 ml 92%iger Ameisensäure 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren der überschüssigen Ameisensäure im Vak. hinterblieb ein Öl, welches mit gesättigter Kaliumkarbonatlösung versetzt wurde. Die Formylverbindung wurde mit Äther ausgeschüttelt und der nach Abdampfen des Äthers erhaltene Rückstand bei 19 Torr destilliert. Nach einem geringen Vorlauf destillierte die Verbindung bei 130 bis 132°. Ausbeute 2,75 g (47,6% d. Th.).

0,25 g Substanz wurden in 15 ml Benzol gelöst und mit in Benzol gelöster Pikrinsäure versetzt. Das ölig ausfallende Pikrat erstarrte im Eisschrank. Nach Umkristallisieren aus einer Mischung von Aceton und Äther große, gelbe Rhomboeder vom Schmp. 93°.

Die Analysensubstanz wurde bei 58° und 12 Torr getrocknet.

$C_5H_{12}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 38,26, H 4,38.
Gef. C 38,38, 38,49, H 4,26, 4,25.

Trimethyläthylendiamin.

2,5 g N,N-Dimethyl-N'-formyl-äthylendiamin in 5 ml absol. Äther wurden unter Umschütteln zu einer Lösung von 0,62 g $LiAlH_4$ (50% Überschuß) in 50 ml Äther getropft. Durch 12stündiges Kochen am Rückfluß wurde die Reaktion vervollständigt. Nach Zugabe von 1 ml Wasser wurden die Hydroxyde mit Äther 4mal ausgekocht. Ein Fünftel des Ätherextrakts wurde mit einer Lösung der theoret. Menge (1,59 g) 2,4-Dinitrophenol in Äther versetzt. Die ölige Fällung des 2,4-Dinitrophenolats erstarrte im Eisschrank bei — 5°. Ausbeute 1,47 g (72,41% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Alkohol und darauf aus Aceton gelbbraune Kristalle. Schmp. 158 bis 159°.

Abbau des N,N'-Dimethyl-piperazin-N-hydroxymethylats.

3,0 g der Verbindung VII wurden mit Silberoxyd in bekannter Weise in eine wäßr. Lösung der Ammoniumbase verwandelt, welche im Vakuumexsikkator über KOH und endlich über P_2O_5 bei Zimmertemp. zur Trockne gebracht wurde. Der krist. Rückstand wurde in einem Fraktionierkolben im Ölbad erhitzt. Die Zersetzung fand bei einer Badtemp. von 150° statt. Im Reaktionsgefäß blieben etwa 30% undestillierbare Produkte zurück.

Das Destillat wurde in verd. HCl geleitet. Beim Zusatz von schwefelsaurem 2,4-Dinitrophenylhydrazin entstand eine geringe Fällung, die eine Isolierung eines definierten, reinen 2,4-Dinitrophenylhydrazons nicht ermöglichte.

Das aus dem Filtrat auf übliche Weise gewonnene Hydrochlorid — 1,03 g — wurde in das 2,4-Dinitrophenolat verwandelt, welches nach Um-

kristallisieren aus Alkohol bei 158 bis 159° schmolz. Mischschmp. mit dem 2,4-Dinitrophenolat des Trimethyläthylendiamins gab keine Depression.

2,4-Dinitrophenolat von N,N'-Dimethyl-piperazin-N-hydroxymethylat.

Aus 0,53 g VII wurde mit Silberoxyd eine wäßr. Lösung der Ammoniumbase hergestellt und diese im Vakuumexsikkator über KOH und P_2O_5 bei Zimmertemp. eingedampft. Der Rückstand wurde in alkohol. Lösung mit 2,4-Dinitrophenol versetzt. Rotbraune Kristalle, aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 137°.

Die Analysensubstanz wurde bei 58° und 12 Torr getrocknet.

$C_{19}H_{24}O_{10}N_6$. Ber. C 45,96, H 4,87.
Gef. C 46,04, 46,12, H 4,89, 4,94.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn Dr. *H. Wagner* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure*.

1. Die Bestimmung des Kupfers.

Von

E. Gagliardi und W. Pilz.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie

der Universität Graz.

(Eingelangt am 20. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

a) Trithiokohlensäure (T. T.).

Trithiokohlensäure bzw. deren Alkalisalze und Ammonsalze (abgek. T. T. Na bzw. T. T. NH_4) sind schon lange bekannte Verbindungen. Sie wurden zuerst von *Berzelius*[1] dargestellt. Die Bildung erfolgt wahrscheinlich analog den Alkalikarbonaten nach der Gleichung

$$Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3.$$

Versucht man jedoch eine Darstellung nach diesem Schema, erhält man eine Lösung, die neben Trithiokohlensäure noch viel Alkalipolysulfid enthält. Eine solche Lösung ist für analytische Zwecke nicht verwendbar.

Geht man aber zur Darstellung von NaOH und CS_2 unter bestimmten Bedingungen aus[2], so erhält man eine zirka 20%ige Lösung von T. T. Na bzw. T. T. NH_4, die nur zirka 1% Polysulfid und etwas Alkalikarbonat enthält. Diese Lösung kann direkt für analytische Zwecke verwendet werden.

Metallsalze dieser Verbindung sind schon lange bekannt. So wurden besonders Salze vom Typus $Me(CS_3)S$[3] dargestellt. Aber auch Ammonia-

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *Berzelius*, Ann. Physik **6**, 444, 446 (1864).

[2] Über eine praktische Art der Darstellung wird demnächst berichtet werden.

[3] *Gmelin-Kraut*, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. V, Abt. 1, S. 468.

kate des Typus $Co(NH_3)_6 \cdot (CS_3)_2S$ sind bekannt[4]. Ähnliche Verbindungen wurden auch vom Kupfer, Zink, Platin und anderen Metallen bearbeitet[5]. Alle diese Salze wurden auf indirektem Weg aus den Metallhydroxyden, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff, meist unter Kühlung erhalten. *Jörgensen*[6] hat sehr eingehende Untersuchungen über die Struktur dieser Verbindungen angestellt.

Alle diese Trithiokarbonate haben die Eigenschaft gemeinsam, schon bei mittleren Temperaturen, alle aber bei der Siedetemperatur des Wassers sich unter Zurücklassung der entsprechenden Metallsulfide zu zersetzen.

Diese Eigenschaft wurde schon seit langem zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff benützt[7], eine Methode, die auch zum Spurennachweis verwendet wird, wobei sich unter gegebenen Bedingungen aus $PbCS_3$ beim Kochen PbS bildet[8].

Diese Befunde veranlaßten uns, die Trithiokohlensäure bzw. deren Salze auf ihre Brauchbarkeit als Sulfidfällungsmittel als Ersatz für Schwefelwasserstoff zu untersuchen. In der Tat eignet sich diese Verbindung vorzüglich zu diesem Zweck.

Die analytisch verwendete Lösung ist eine tief orangerote gefärbte, geruchlose Flüssigkeit, die infolge Hydrolyse alkalisch reagiert und, in verschlossenen Flaschen aufbewahrt unbegrenzt haltbar ist. Von Mineralsäuren und starker Essigsäure wird die Verbindung unter Bildung von wenig H_2S, kolloidalem Schwefel und (flüchtigen) organischen Thioverbindungen zerstört. Schwefelkohlenstoff tritt bei dieser Art der Spaltung nicht auf. Sind jedoch Schwermetallionen in der Lösung vorhanden, verläuft die Reaktion in anderer Richtung, und zwar bilden sich bei tiefen Temperaturen zuerst Trithiokarbonate, die dann beim Erwärmen quantitativ in Sulfide zerfallen, wobei je nach der Art des Schwermetallions mehr oder weniger H_2S frei wird.

Es tritt also beim Erwärmen der Lösung H_2S-Geruch auf, allerdings weniger, als bei der Verwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff. Die Fällung kann in manchen Fällen ohne besondere Geruchsbelästigung am Arbeitstisch vorgenommen werden.

Da man es bei der später zu beschreibenden Darstellungsweise in der Hand hat, verschiedene Konzentrationen und wechselnde Alkalität der Reagenslösung zu wählen, schlagen wir zur einwandfreien Charakterisierung vor, das Reagens mit einer Kennzahl zu beschreiben.

Die Kennzahl läßt sich analytisch sehr leicht bestimmen. Sie besteht aus 2 Teilen. Die 1. Ziffer gibt die scheinbare Alkalität (scheinbare Normalität an NaOH oder NH_4OH) an. Dazu werden 10 ml der fertigen Reagenslösung mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt und in der Kälte mit 0,1 n HCl gegen Phenolphthalein titriert. (Andere Indikatoren sind wegen der starken Eigenfärbung der zu titrierenden Lösung nur schwer anwendbar.) Aus der

---

[4] *O. F. Wiede* und *K. A. Hofmann*, Z. anorg. allg. Chem. **11**, 379 (1896).

[5] *K. A. Hofmann*, Z. anorg. allg. Chem. **14**, 263 (1897).

[6] *S. M. Jörgensen*, Z. anorg. allg. Chem. **19**, 109 (1899).

[7] *F. W. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 18. Aufl., Bd. I, S. 360.

[8] *F. Feigl* und *K. Weisselberg*, Z. analyt. Chem. **83**, 93 (1931).

verbrauchten Menge HCl läßt sich dann die Alkalität (scheinbare Normalität an NaOH) berechnen.

Die 2. Ziffer gibt die Menge des aktiven Schwefels (das ist der als Sulfidschwefel fallende) und damit jene Konzentration an, die analytisch von Bedeutung ist. Die Bestimmung erfolgt am einfachsten dadurch, daß man den Gehalt einer zirka $\frac{1}{2}$ n Kupfersulfatlösung (am besten jodometrisch) bestimmt; ein gemessener Überschuß dieser Cu-Lösung (am besten 30 bis 40 ml) wird mit 50 ml 2 n Schwefelsäure versetzt und dann mit genau 10 ml T. T. Na-Lösung in der Kälte gefällt. Man läßt 10 Min. in der Kälte unter häufigem Umschütteln stehen. Dabei fällt der der S-Menge entsprechende Teil des Kupfers teils als schwarzes Sulfid, teils als dunkelbraunes Trithiokarbonat. Wieviel als Thiokarbonat und wieviel als Sulfid fällt, hängt von der Temperatur ab, hat aber keinen Einfluß auf die Bestimmung. Dann wird auf ein qualitatives Filter filtriert, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und das Filtrat jodometrisch zurückbestimmt. Die Differenz aus den Bestimmungen vor und nach der Fällung gibt die Menge des gefällten Kupfers und damit auch die Menge des als Sulfidschwefel in Rechnung zu stellenden S an.

Die 2. Ziffer der Kennzahl gibt die Menge Sulfidschwefel in Milligramm an, die in 10 ml Reagenslösung enthalten sind. KZ = 0,2/40 bedeutet also, daß die Reagenslösung an scheinbarer NaOH 0,2 ist und in 10 ml 40 mg als Sulfidschwefel in Rechnung zu stellenden S enthält.

Reaktionen, die Trithiokohlensäure in analytisch verwertbarer Weise liefern, sind Sulfidfällungen mit all jenen Schwermetallionen, die von H_2S und $(NH_4)_2S$ auch gefällt werden. In alkalischer Lösung wirkt T. T. Na unter Einhaltung bestimmter Bedingungen wie Alkalipolysulfid.

Das Reagens kann also mit Vorteil an Stelle von Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid verwendet werden. Dabei stellen sich eine Reihe von Vorteilen ein, wie z. B. kurze Arbeitsdauer, weniger Geruchsbelästigung als durch Einleiten von gasförmigem H_2S, teilweise günstigere Fällungsbedingungen. Zu verweisen ist auf die besondere Billigkeit, die die Salze der Trithiokohlensäure allen anderen Sulfidfällungsmitteln, ja sogar dem üblichen Schwefelwasserstoff voraus haben.

Es sind Untersuchungen im Gange, die darauf abzielen, die Fällungsbedingungen für die erwähnten Schwermetallionen zu ermitteln.

b) Die Bestimmung des Cu mit Schwefelwasserstoff.

Bei der Fällung des Cu mit H_2S treten kaum Schwierigkeiten auf, sofern man in schwefelsaurer Lösung arbeitet. Die günstigsten Bedingungen liegen etwa bei 2 n H_2SO_4 und Siedetemp., wobei man das Einleiten bis zum Erkalten der Lösung fortsetzen soll.

Bei Verwendung von salzsauren Lösungen liegen die Bedingungen anders. Aus 4 n HCl-saurer Lösung ist die Fällung nur dann quantitativ, wenn bei Zimmertemp. 40 Min. H_2S eingeleitet wird[9], während in 2 n HCl-saurer Lösung bei 90° noch quantitative Fällung erfolgt. In siedender, an HCl 6 n-Lösung tritt überhaupt keine Abscheidung ein. Genaue Untersuchungen darüber finden sich bei *Strell*[10]. Es besteht auch ein Einfluß größerer Chlorid-

[9] *L. Springer*, Diss. München (1913).
[10] *M. Strell*, Diss. München (1908).

ionenkonzentrationen in an freier Säure freien Lösungen. So ist die Abscheidung mit H_2S aus einer Lösung, die an $MgCl_2$ stärker als 1,5 bis 2,5 n ist, nicht mehr vollständig. Ebenso gelingt die Abscheidung aus säurefreien Lösungen, die an NaCl 2 bis 4 n sind, nicht mehr quantitativ[11].

Als Wägeformen kommen Cu_2S und CuO in Frage, wenn man nicht eine elektrolytische Bestimmung nach Lösen des Sulfids vorzieht.

c) Die Bestimmung des Cu mit T. T. Na.

Zunächst wurden qualitative Vorversuche zur Festlegung der optimalen Arbeitsbedingungen gemacht. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: eine Cu-Lösung wurde mit Säure auf eine bekannte Normalität gestellt, T. T. Na in der Kälte zugegeben, auf die beschriebene Temp. gebracht, filtriert und das Filtrat mit Kaliumcyanoferrat(II) auf Kupfer geprüft. Bei Verwendung von Schwefelsäure ergab sich dabei das in Tabelle 1 wiedergegebene Bild. Alle Säurekonzentrationen von 0,1 bis 6 n sind zulässig, wenn man bei Normalitäten über 5 n auf ein Sieden der Reaktionslösung verzichtet.

Tabelle 1. Cu aus schwefelsaurer Lösung mit T. T. Na.

Cu mg	H_2SO_4 n	T. T. Na ml	Fällungsvolumen ml	Temp. °C zirka	Filtrat
25,7	0,1	10	30	100	Cu-frei
25,7	1,0	10	30	100	Cu-frei
25,7	2,0	10	40	100	Cu-frei
25,7	4,7	10	60	100	Cu-frei
51,4	6,0	15	70	100	Cu-haltig
51,4	6,7	15	75	90	Cu-frei

Weiters konnte beobachtet werden, daß nach Fällungen bei Zimmertemp. — die auch Cu-freie Filtrate liefern — eine zirka 5 Min. lange Wartezeit vor der Filtration, am besten unter häufigem Umschütteln sich günstig auf die Filtrationsgeschwindigkeit auswirkt. Die bei Zimmertemp. erhaltenen Niederschläge sind braunschwarz gefärbt.

Noch günstiger, weil schneller, sind Heißfällungen. Man verfährt dabei wie vorher angegeben, nur gibt man das Fällungsmittel zur bereits heißen angesäuerten Cu-Lösung. Dabei entwickelt sich neben H_2S auch CO_2 (aus dem Gehalt des Fällungsmittels an Karbonat stammend), wodurch das ausfallende CuS kräftig durchgewirbelt wird. Es scheint, daß dadurch der Einschluß von Fremdionen in den Niederschlag herabgesetzt wird. Die Lösung färbt sich unmittelbar nach Zugabe des Reagenses orangerot. Aber schon nach kurzer Zeit Kochens wird die

[11] *W. Biltz* und *E. Marcus*, Z. anorg. allg. Chem. **64**, 236 (1909). — *W. Biltz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3393 (1922).

überstehende Lösung klar und farblos. Es wird heiß filtriert. Alle auf diese Weise erhaltenen Niederschläge sind leicht und schnell filtrierbar und lassen sich mit wenig Flüssigkeit auswaschen.

Die Fällungen aus salz-, salpeter- und essigsaurer Lösung zeigen analoge Resultate wie die Fällung aus schwefelsaurem Medium, so daß von einer Wiedergabe der Tabellen abgesehen werden kann; nur ist die maximal zulässige Säurekonzentration bei HCl 5,5 n, bei HNO_3 1 n und bei Essigsäure 10 n, wie bei den Fällungen des Kupfers mit Thioformamid[12].

Aus ammoniakal. Lösung ist Kupfer nicht in befriedigender Weise fällbar, weil CuS in Polysulfiden teilweise löslich ist und das Fällungsmittel in ammoniakal. Lösung ein den Polysulfiden ähnliches Verhalten zeigt.

Zur quantitativen Fällung sind 2% mehr als die berechnete Menge des Fällungsmittels notwendig. Es erweist sich in der Praxis jedoch günstiger, mit einem etwas größeren Überschuß zu arbeiten. Dieser Überschuß schadet nicht.

Arbeitet man etwa mit T. T. Na KZ = 0,2/40, so braucht man zur Fällung von 77 mg Cu theoretisch 10 ml Fällungsmittel. Es erweist sich aber besser, 100 mg Cu mit zirka 20 ml Fällungsmittel abzuscheiden (das ist etwa die eineinhalbfache Menge der theoretisch notwendigen).

Schließlich wurde der Einfluß der Chloridionenkonzentration untersucht. Nachdem *W. Biltz* und *E. Marcus*[11] Kupfer aus einer Lösung, die an NaCl 2 bis 4 n war, nicht mehr quantitativ fällen konnten, war zu erwarten, daß auch bei Verwendung von T. T. Na Störungen eintreten würden. Das war aber nicht der Fall. Es wurden Cu-Lösungen, die an KCl bis zu 4,6 n waren und dazu noch freie HCl enthielten, mit T. T. Na gefällt, und das Filtrat untersucht: es zeigten sich keine Störungen, die Filtrate waren Cu-frei (Tabelle 2).

Tabelle 2. Einfluß der Chloridionenkonzentration auf die Fällung von CuS mit T. T. Na.

Cu mg	KCl n	HCl n	T. T. Na ml	Fällungsvolumen ml	Temp. °C zirka	Filtrat
29,0	2,1	1,5	20	50	100	Cu-frei
29,0	2,9	1,5	20	50	100	Cu-frei
14,5	4,0	2,3	10	30	100	Cu-frei
14,5	4,6	2,3	10	30	100	Cu-frei

Zur Bestimmung des mit T. T. Na gefällten CuS wurde dieses auf einen Filtertiegel A 2 filtriert und im elektrischen Ofen bei 850° zu

[12] *E. Gagliardi* und *A. Loidl*, Z. analyt. Chem. **132**, 87 (1951).

CuO verglüht. Das zur Auswaage gelangende Produkt ist blauschwarz und nicht hygroskopisch.

Anderseits wurde das CuS in verd. HNO_3 gelöst, zum Vertreiben der Stickoxyde einige Zeit gekocht, zur restlosen Beseitigung derselben mit Bromwasser versetzt, das überschüssige Brom weggekocht und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Nach dem Erkalten der Lösung wurde das Cu jodometrisch bestimmt.

Arbeitsvorschrift. Die zu bestimmende Kupferlösung wird, wie früher angegeben, mit Säure versetzt und erwärmt. Dabei darf nicht vergessen werden, die alkalische Reaktion des Fällungsmittels, die aus der Kennzahl bekannt ist, in Rechnung zu stellen. Bei Siedebeginn wird mit einem Überschuß an T. T. Na-Lösung gefällt, wobei die Gesamtmenge des Fällungsmittels am besten mit einer Pipette auf einmal zugegeben werden soll. Darnach wird aufgekocht und heiß filtriert. Die überstehende Lösung muß farblos und klar sein, was nach kurzer Kochzeit der Fall ist. Die Bestimmung des filtrierten CuS kann sodann auf beliebige Weise erfolgen. Der Zeitbedarf von der Zugabe des Fällungsmittels bis zur Beendigung der Filtration beträgt 8 bis 10 Min., wenn die Cu-Menge 200 mg nicht wesentlich übersteigt. Gewaschen wird, wie bei der Filtration durch Filtertiegel, mit einer 0,1 n heißen Lösung von Ammonsulfat.

Zusammenfassung.

Es wird ein Sulfidfällungsmittel und dessen Charakterisierung durch eine Kennzahl beschrieben. Als erstes Beispiel wurde die Fällung des Cu als CuS beschrieben. Die maximal zulässigen Säurekonzentrationen werden angegeben. Die erhaltenen Niederschläge sind sämtlich leicht filtrier- und auswaschbar. Eine Konzentration an Chloridionen bis mindestens 4,6 n ist ohne Einfluß auf die Bestimmung. Eine Arbeitsvorschrift wird mitgeteilt, Beleganalysen werden beigebracht.

Tabelle 3. Beleganalysen.

Gegeben Cu mg	Gefunden Cu mg	Fehler		Bemerkung
		mg	%	Säure
88,7	88,9	+ 0,2	+ 0,22	HNO_3
112,6	112,8	+ 0,2	+ 0,17	
127,3	127,9	+ 0,6	+ 0,46	H_2SO_4
170,8	171,2	+ 0,4	+ 0,24	
136,5	136,8	+ 0,3	+ 0,23	HCl
138,9	138,5	— 0,4	— 0,27	
150,5	150,5	± 0,0	± 0,00	CH_3COOH
185,8	185,8	± 0,0	± 0,00	
235,6	235,1	— 0,5	— 0,21	

Untersuchungen über das Verhalten keto-enol-tautomerer Substanzen gegenüber Lithiumaluminiumhydrid*.

Von

E. Höfling, H. Lieb und W. Schöniger.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und *Pregl*-Laboratorium der Universität Graz.

(Eingelangt am 28. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Lithiumaluminiumhydrid (Hydrid) findet seit seiner Darstellung im Jahre 1946 durch *Finholt, Bond* und *Schlesinger*[1] als Reduktionsmittel in immer größerem Ausmaße besonders bei organisch-chemischen Arbeiten Anwendung. Seit *Krynitzky, Johnson* und *Carhart*[2] zeigten, daß Hydrid mit solchen Substanzen quantitativ reagiert, die aktiven Wasserstoff enthalten, wird es auch für quantitative Bestimmungen herangezogen. *Lieb* und *Schöniger*[3, 4] stellten daraufhin Untersuchungen über die Möglichkeit der Bestimmung funktioneller Gruppen durch Messung des entwickelten Wasserstoffes unter Verwendung von wenigen Milligrammen an. Darüber wurde bereits in zwei kurzen Mitteilungen berichtet. Das Verhalten von Nitrobenzolen, Phenolen und Nitrophenolen ließ erkennen, daß die quantitative Verfolgung der Reaktion für die Konstitutionsaufklärung organischer Verbindungen von Bedeutung sein dürfte. Die Zahl der bisher von uns untersuchten Substanzen dieser Körperklassen ist jedoch noch zu gering, um darüber bereits berichten zu können. Die überraschenden Ergebnisse, die *Krynitzky* und Mitarbeiter[2] bei der Untersuchung von keto-enol-tautomeren Verbindungen unter Einwirkung von Hydrid erhalten haben, ließen es uns wünschenswert erscheinen, darüber weitere Versuche anzustellen. Während die amerikani-

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *A. E. Finholt, A. C. Bond* jr. und *H. I. Schlesinger*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1199 (1947).

[2] *J. A. Krynitzky, J. E. Johnson* und *H. W. Carhart*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 486 (1948).

[3] *H. Lieb* und *W. Schöniger*, Mikrochem. **35**, 400 (1950).

[4] *W. Schöniger*, Z. analyt. Chem. **133**, 4 (1951).

schen Autoren 100 bis 300 mg Substanz verwendeten und den entbundenen Wasserstoff manometrisch bestimmten, arbeiten wir mit 3 bis 5 mg Einwaage und bestimmen den entstehenden Wasserstoff nach einem neuen Verfahren maßanalytisch. Das Prinzip der Bestimmung, die der eine von uns *(Schöniger*[4]*)* bereits veröffentlicht hat, ist folgendes:

Der bei der Reaktion der organischen Substanz mit in n-Dipropyläther gelöstem Hydrid entstandene Wasserstoff wird über Kupferoxyd zu Wasser verbrannt und nach dem Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach *Unterzaucher*[5] über einen auf 1100 bis 1120° C erhitzten Kohlekontakt geleitet, wobei die dem Wasser äquivalente Menge Kohlenstoffmonoxyd entsteht. Dieses wird mit auf 120° C erwärmtem Jodpentoxyd zur Reaktion gebracht, so daß die entsprechende Menge Jod entsteht, welche in einem mit Natronlauge benetzten Rohr aufgefangen wird. Nach Oxydation des Jods zu Jodat mit Brom-Eisessig wird in der üblichen Weise mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Als Spülgas wird sauerstofffreier Stickstoff verwendet.

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir zunächst solche keto-enol-tautomere Verbindungen, die bereits nach einem der bekannten Verfahren zur Bestimmung des Enolgehaltes genau untersucht sind; hauptsächlich sind dies β-Ketosäureester und deren monoalkylierte Derivate, ferner Benzoylderivate des Acetons. Da von einigen dieser Substanzen keine Angaben über die Zusammensetzung des Gleichgewichtsesters zu finden waren, wurde diese mittels der Bromtitration bestimmt. Die von uns durch Einwirkung von Hydrid erhaltenen Resultate bei 14 Substanzen, die in der Tabelle 1 verzeichnet sind, sind insofern auffallend, als der Enolgehalt durchwegs um eine Zehnerpotenz höher liegt als der nach anderen Methoden (Bromtitration, physikalisch-chemische Methoden) bereits ermittelte Wert. Bei der Umsetzung mit *Grignard*-Reagens reagieren bekanntlich meistens die gesamten Substanzen als Enol. Im Gegensatz hierzu zeigt die Reaktion mit Hydrid ein völlig anderes Verhalten. Besonders auffällig ist dies beim Malonsäurediäthylester und seinen Derivaten, da diese weder im reinen flüssigen Zustand, noch in Lösung mit den anderen Methoden nachweisbare Mengen von Enol erkennen lassen. Nur beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung läßt sich innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde ein verschwindend geringer Prozentsatz von Enol nachweisen, wie *K. H. Meyer*[6] mitteilt. Aber auch der Acetessigester ergibt mit Hydrid einen bedeutend höheren Enolgehalt (60% gegenüber 7,4% nach anderen Methoden). Mit Hydrid, aber anderer Methodik, erhielten auch die amerikanischen Forscher bei solchen Stoffen ganz ähnliche Ergebnisse.

---

[5] *J. Unterzaucher*, Chem.-Ing.-Techn. **22**, 39 (1950).

[6] *K. H. Meyer*, Liebigs Ann. Chem. **380**, 212 (1911); Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2843 (1912); **47**, 826 (1914). — *P. Kappelmyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2718 (1911).

Tabelle 1.

	mg Einwaage	% H ber.	% H gef.	% Enol gef.	Enolgehalt nach and. Methoden	Bemerkungen
Acetessigester	3,400	0,775	0,468	60,3	7,4[6]	1 bis 2 Min.
	4,150		0,469	60,5		
Methylacetessigester	4,020	0,700	0,268	38,1	3,15	Zirka 2 Min.
	5,050		0,259	37,0		
Äthylacetessigester	4,975	0,639	0,231	36,2	3,1[6]	Zirka 2 Min.
	5,165		0,233	36,4		
Propylacetessigester	5,395	0,588	0,208	35,4	3,0	Zirka 2 Min.
	5,260		0,211	35,9		
Butylacetessigester	4,425	0,542	0,189	34,8	2,8	Zirka 2 Min.
	4,720		0,188	34,5		
Benzoylessigester	5,980	0,522	0,498	95,5	29—31[6, 7]	10 Sek.
	5,210		0,495	94,9		
Methylbenzoylessigester	3,830	0,486	0,315	65,2	4,3	10 Sek.
	4,270		0,314	64,9		
Äthylbenzoylessigester	4,870	0,452	0,253	56,1	4,0[7]	10 Sek.
	6,790		0,251	55,5		
Propylbenzoylessigester	4,995	0,428	0,157	36,7	1,9	30 Sek.
	4,575		0,153	36,2		
Butylbenzoylessigester	3,615	0,403	0,123	30,5	1,5	30 Sek.
	6,345		0,125	30,9		
Acetylbenzoylessigester	3,576	0,429	0,431	101,0	57—74[6]	Einige Sek.
	2,872		0,434	101,5		
Malonsäurediäthylester	6,530	0,578	0,147	55,0	0[6]	Einige Sek.
	2,860		0,349	55,8		
Methylmalonsäurediäthylester	3,955	0,578	0,147	25,5	0	Einige Sek.
	4,540		0,150	26,0		
Benzylmalonsäurediäthylester	4,925	0,400	0,078	19,6	0	5 Min.
	5,410		0,079	19,8		
Benzoylacetylmethan	3,735	0,621	0,465	74,7	98,5[6]	10 Min.
	3,870		0,460	74,0		
Dibenzoylmethan	3,062	0,451	0,453	100,4	96[6]	Einige Sek.
	3,556		0,450	99,8		

Zur Erklärung dieser Erscheinungen sind verschiedene Ursachen in Betracht zu ziehen. Zunächst ist die enolisierende Wirkung des als Lösungsmittel verwendeten n-Dipropyläthers von beachtlicher Bedeutung. Liegen doch die von *K. H. Meyer*[6] gemessenen Gleichgewichte in ätherischer Lösung mehr auf Seite der Enole als die der reinen Stoffe ohne Lösungsmittel. Eine Nachprüfung der Messungen von *Meyer* bei einigen Substanzen bestätigten seine Befunde. Als Ursache der Verschiebung des Gleichgewichtes in ätherischer Lösung ist die verschiedene Löslich-

[7] *K. v. Auwers* und *H. Jakobson*, Liebigs Ann. Chem. **426**, 161 (1921).

keit der beiden Komponenten anzusehen *(Dimroth*[8]*)*. Auch wenn man annimmt, daß durch den katalytischen Einfluß des Hydrids die Einstellung dieses Gleichgewichtes praktisch augenblicklich erfolgt — *Knorr*[9] wies nach, daß schon geringste Spuren von Alkali diese katalytische Wirkung haben —, reicht dies allein zur Erklärung der Tatsachen nicht aus. Es erhebt sich vielmehr die Frage, warum nicht die gesamte Substanz in ihrer Enolform reagiert, da doch bei Entfernung der einen Komponente aus dem Gleichgewicht diese stets nachgebildet wird. Die Ursache dürfte darin liegen, daß das Hydrid auch mit Ketonen, also mit dem Ketoanteil des Keto-Enolgemisches unter Addition reagiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit Ketogruppen ist ungefähr von der gleichen Größenordnung wie die der Reaktion mit Hydroxylgruppen, was sich aus den Untersuchungen von *Nystrom* und *Brown*[10] ergibt.

Während bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffes bei nicht enolisierenden Substanzen mit Hydrid die gleiche Hydridlösung für eine Serie von Analysen verwendet werden kann, ist dies bei der Untersuchung von keto-enol-tautomeren Verbindungen nicht möglich. Man erhält in diesem Falle von Mal zu Mal höhere Resultate, wie Tabelle 2 zeigt. Nur wenn man für jede Bestimmung eine frische Hydridlösung verwendet, erhält man gleichartige Ergebnisse.

Tabelle 2.

mg Acetessigester	% H ber.	% H gef.	% Enol
3,400	0,775	0,468	60,3
6,680		0,509	65,7
3,681		0,560	72,2
6,800		0,590	76,1
4,302		0,621	80,1
3,540		0,675	87,1

Dieses Verhalten glauben wir nur so erklären zu können, daß die entstehenden Reaktionsprodukte (Alkoholate) eine zusätzliche Verschiebung des Gleichgewichtes bewirken. Es ist ja bekannt, daß Alkoholate mit tautomeren Substanzen Enolate bilden, bzw. die Bildung von Enolatanionen bewirken. Für die Verbindungen der Malonsäurereihe fällt der Einfluß des Lösungsmittels auf das Keto-Enol-Gleichgewicht weg, da diese, wie schon erwähnt, weder im reinen flüssigen, noch im gelösten Zustand nachweisbare Mengen von Enol enthalten. Hingegen zeigt sich hier deutlich eine enolisierende Wirkung des Hydrids, da die Enolform der rasch reagierenden Ester primär nur unter dem Einfluß des Hydrids gebildet werden kann. Inwieweit zusätzlich ein Einfluß der entstehenden Reaktionsprodukte auftritt, muß dahingestellt bleiben.

---

[8] *O. Dimroth*, Liebigs Ann. Chem. **377**, 134 (1910); **399**, 93 (1913).

[9] *L. Knorr*, *O. Rothe* und *A. Averteck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1138, 2767ff. (1911).

[10] *R. F. Nystrom* und *W. G. Brown*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1197 (1947); **69**, 2548 (1947); **70**, 3738 (1948).

Betrachtet man die Ergebnisse in bezug auf die Konstitution der Substanzen, so zeigen sich, verglichen mit dem nach anderen Verfahren ermittelten Enolgehalt, keinerlei Unterschiede. Stets weisen die Verbindungen mit längerkettigen Alkylgruppen einen niedrigeren Enolgehalt als die übrigen auf; ebenso sind von den entsprechenden Acetyl- und Benzoylderivaten die letzteren stärker enolisiert. Die in Tabelle 1 an letzter Stelle angeführten Ergebnisse beim Benzoyl-acetylmethan und Dibenzoylmethan sind ebenfalls Beispiele für die stärker enolisierende Wirkung der Benzoylgruppe.

Zusammenfassung.

Es wurde das Verhalten von keto-enol-tautomeren Verbindungen gegenüber einer Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in n-Dipropyläther näher untersucht. Verwendet wurden Acetessigester, Benzoylessigester und mehrere Homologe von ihnen, Malonsäurediäthylester, dessen Methyl- und Benzylderivate, sowie Benzoylacetylmethan und Dibenzoylmethan. Es wurde festgestellt, daß der gleichzeitige Ablauf der Reaktionen zwischen den beiden Komponenten einerseits und Lithiumaluminiumhydrid anderseits, sowie eine stärker enolisierende Wirkung der entstehenden Endprodukte (Alkoholate) die Hauptursache für die Beobachtung bilden, daß der mit Lithiumaluminiumhydrid bestimmte Enolgehalt um etwa eine Zehnerpotenz höher liegt als nach anderen Methoden festgestellt wurde.

Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues*.

II. Mitteilung.

Von

V. Prey und E. Waldmann.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 29. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In unserer vorhergehenden Veröffentlichung[1] berichteten wir einige Ergebnisse über die Einwirkung von Alkalilösungen auf Glucose. Wir wiesen dabei auf die Arbeiten von *Evans* und Mitarbeiter[2] hin, die den alkalischen Zuckerabbau in Anwesenheit von Phenylhydrazin studierten und sprachen die Vermutung aus, daß hierbei nicht unbedingt der Zucker für sich, sondern vielleicht schon Phenylhydrazin-Kondensationsprodukte des Zuckers mit dem Alkali in Reaktion treten. Dadurch konnte *Evans* scheinbar das Auftreten größerer Mengen Methylglyoxal als Phenylosazon feststellen, während durch unsere unter den gewählten Bedingungen vorgenommenen Extraktionsversuche keine Spur von Methylglyoxal nachgewiesen werden konnte.

Wir setzten unsere Versuche über den alkalischen Zuckerabbau bei gleichzeitiger Extraktion des Reaktionsgemisches fort, wobei wir die n/1 KOH durch n/10 und n/100 KOH ersetzten. Als Extraktionsmittel wurde bei 36° wieder Äther verwendet, bei 70° und 90° Toluol, nachdem sich gezeigt hatte, daß dieses in der Wärme Methylglyoxal und Acetol gut löst.

Wir fanden, daß bei keinem der Extraktionsversuche unter Verwendung von n/1, n/10, n/100 KOH und Temperaturen von 36°, 70° und 90° Methylglyoxal als m-Nitrobenzosazon (Bis-m-nitrobenzhydrazon) erfaßt werden konnte. Ließen wir Methylglyoxal während des Versuches

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *E. Waldmann* und *V. Prey*, Mh. Chem. **82**, 856 (1951).

[2] *W. L. Evans* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **47**, 3085, 3098, 3102 (1925); **48**, 2665 (1926); **52**, 3680 (1930); **53**, 4384 (1931).

zum Reaktionsgemisch zutropfen, so konnte in allen Fällen im Extrakt Methylglyoxal im Ausmaße von 3 bis 5% der zugetropften Menge einwandfrei als m-Nitrobenzosazon erhalten werden. Der größere Teil des Methylglyoxals geht scheinbar durch die Einwirkung des Alkali verloren.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit n/1 KOH konnte bei allen weiteren Untersuchungen mit n/10 und n/100 KOH bei 36°, 70° und 90° eine Jodoform bildende Substanz festgestellt werden, die die Reaktion nach *Baudisch*[3] gibt und von uns vorläufig als Acetol angesprochen wurde.

Wurde Acetol bei den Versuchen unter den angeführten Bedingungen dem Reaktionsgemisch zugetropft, so konnte es ebenfalls nur zu einem mäßigen Anteil, 4 bis 14% der eingesetzten Menge im Extrakt, analytisch[4] erfaßt werden.

Für die Untersuchungen des alkalischen Zuckerabbaues bei 100° und normalem Druck ist die Extraktionsmethode nicht mehr anwendbar und wir benützten daher die auch von vielen anderen Forschern vorgeschlagene Wasserdampfdestillation, um die flüchtigen Bruchstücke zu isolieren. Glucose in n/1 KOH ergab, wie erwartet, im Destillat weder Methylglyoxal noch Acetol, aber eine jodverbrauchende Substanz. Wurde an Stelle von n/1 KOH n/10 und n/100 KOH verwendet, so konnte im Destillat einwandfrei Methylglyoxal als m-Nitrobenzosazon im Ausmaße von 0,05 bis 0,08% der verwendeten Glucose festgestellt werden; auch das Vorhandensein von Acetol wurde durch die Reaktion nach *Baudisch* nachgewiesen.

Der alkalische Abbau der Glucose verläuft nach den derzeitigen Ansichten unter Bildung kleinerer Bruchstücke wie Dioxyaceton, Glycerinaldehyd, Methylglyoxal, Acetol usw., die während des Abbaues verschiedentlich noch weiter verändert werden. Es war daher naheliegend, auch diese Stoffe in den Bereich unserer Untersuchungen mit einzubeziehen, wie dies schon von anderer Seite, z. B. von *Evans*, begonnen wurde.

Aus den bis jetzt durchgeführten Destillationsversuchen wäßriger Lösungen in Anwesenheit von Alkali geht hervor, daß aus den bisher von uns untersuchten Stoffen, nämlich Methylglyoxal, Acetol, Dioxyaceton und Glycerinaldehyd, in den Destillaten immer Methylglyoxal oder Acetol, meist aber beide gefunden werden konnten.

Interessant ist dabei, daß bei der Destillation von Glucose unter denselben Bedingungen prozentuell viel mehr Acetol im Destillat vorhanden ist als bei der Destillation von Methylglyoxal, Dioxyaceton oder Glycerinaldehyd entsteht. Die Versuche werden von uns fortgesetzt.

[3] J. Amer. chem. Soc. **44**, 1585 (1922).

[4] *F. Fischler* und *R. Böttner*, Z. analyt. Chem. **74**, 28 (1928). — *R. Nodzu*, Bull. chem. Soc. Japan **10**, 122 (1935).

Extraktionsversuche.

Nr.	Im Reaktionsgefäß	Zugetropft	Zeit Stdn.	Temp. °C	Extr. mittel	% Methylglyox.	% Acetol	*Baudisch*	ccm n/10 Jod
1	25 ccm n/1 KOH	2 g Glucose in 25 ccm Wasser	6	36	Äther	0	0	0	—
2	25 ccm n/10 KOH	wie oben	6	36	„	0	0,93	+	—
3	25 ccm n/100 KOH	wie oben	6	36	„	0	0,77	+	—
4	2 g Glucose in 50 ccm n/1 KOH	0	6	70	Toluol	0	0	0	3,7
5	wie oben	0	6	70	„	0	0	0	3,5
6	2 g Glucose in 50 ccm n/10 KOH	0	6	70	„	0	0,34	+	7,5
7	wie oben	0	6	70	„	0	0,45	+	9,8
8	2 g Glucose in 50 ccm n/100 KOH	0	6	70	„	0	0,1	+	1,8
9	2 g Glucose in 50 ccm n/1 KOH	0	6	90	„	0	0	0	6,7
10	wie oben	0	6	90	„	0	0	0	6,1
11	2 g Glucose in 50 ccm n/10 KOH	0	6	90	„	0	0,27	+	5,8
12	wie oben	0	6	90	„	0	0,29	+	6,3
13	2 g Glucose in 50 ccm n/100 KOH	0	6	90	„	0	0,20	+	4,5
14	wie oben	0	6	90	„	0	0,15	+	3,3
15	2 g Glucose in 50 ccm n/1 KOH	0,06 g Methylglyoxal in 50 ccm Wasser	6	70	„	2,03	—	—	—
16	2 g Glucose in 50 ccm n/10 KOH	wie oben	6	70	„	3,88	—	—	—
17	2 g Glucose in 50 ccm n/100 KOH	wie oben	6	70	„	2,03	—	—	—
18	2 g Glucose in 50 ccm n/1 KOH	wie oben	6	90	„	3,6	—	—	—
19	2 g Glucose in 50 ccm n/10 KOH	wie oben	6	90	„	5,2	—	—	—
20	2 g Glucose in 50 ccm n/100 KOH	wie oben	6	90	„	4,3	—	—	—
21	2 g Glucose in 50 ccm n/1 KOH	0,064 g Acetol in 50 ccm Wasser	6	70	„	—	6,3	+	—
22	2 g Glucose in 50 ccm n/10 KOH	0,074 g Acetol in 50 ccm Wasser	6	70	„	—	4,5	+	—
23	2 g Glucose in 50 ccm n/100 KOH	0,493 g Acetol in 50 ccm Wasser	6	70	„	—	3,9	+	—
24	2 g Glucose in 50 ccm n/1 KOH	0,048 g Acetol in 50 ccm Wasser	6	90	„	—	5,7	+	—
25	2 g Glucose in 50 ccm n/10 KOH	0,028 g Acetol in 50 ccm Wasser	6	90	„	—	14,0	+	—
26	2 g Glucose in 50 ccm n/100 KOH	0,069 g Acetol in 50 ccm Wasser	6	90	„	—	7,5	+	—

Destillationsversuch

Nr.	Im Siedekolben vorgelegt	Zugetropft	Zeit i. Stdn. (Destillat ccm)	% Acetol
27	2 g Glucose in 100 ccm n/1 KOH	Wasser	3	—
28	4 g Glucose in 100 ccm n/1 KOH	Wasser	3	—
29	100 ccm n/10 KOH	2 g Glucose in 100 ccm Wasser	1	—
30	100 ccm n/10 KOH	0,1 g Glucose in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
31	2 g Glucose in 100 ccm n/100 KOH	Wasser	3	—

Destillationsversuche mit Methylglyoxa

Nr.	Im Siedekolben vorgelegt	Zugetropft	Zeit i. Stdn. (Destillat ccm)	% Acetol
32	12,5 g Methylglyoxal in 250 ccm Wasser	Wasser	(3740)	—
33	1,0 g Methylglyoxal in 250 ccm Wasser	Wasser	(1800)	—
34	100 ccm n/10 KOH	0,37 g Methylglyoxal in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
35	100 ccm n/100 KOH	0,48 g Methylglyoxal in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
36	100 ccm Wasser	0,65 g Dioxyaceton in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
37	100 ccm n/10 KOH	0,131 g Dioxyaceton in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
38	100 ccm n/100 KOH	0,136 g Dioxyaceton in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
39	100 ccm Wasser	0,5 g Glycerinaldehyd in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
40	100 ccm n/10 KOH	0,115 g Glycerinaldehyd in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
41	100 ccm n/100 KOH	0,18 g Glycerinaldehyd in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
42	100 ccm n/10 KOH	0,106 g Acetol in 100 ccm Wasser	1 (100)	10,8 ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
43	100 ccm n/100 KOH	0,102 g Acetol in 100 ccm Wasser	1 (100)	11,3

it Glucose.

Baudisch-Reaktion	Jodverbrauch 1 ccm = 1.10^{-4} Mol/l (% C_3-Kette)	% Methylglyoxal	Polarographische Analyse
(schwach)	9,9	0	
—	20,2	0	
+	—	0,05	
+	2,0	+	Methylglyoxal = $0,6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l Acetol = $1,7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
+	3,4	0,08	

cetol, Dioxyaceton und Glycerinaldehyd.

Baudisch-Reaktion	Jodverbrauch 1 ccm = 1.10^{-4} Mol/l (% C_3-Kette)	% Methylglyoxal	Polarographische Analyse
—	(92,0)	98,0	
—	(93,0)	98,0	
?	15,8	3,9 $12,8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l	Methylglyoxal = $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Acetol = $2,75 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
+	99	33,0	
+	1,36	0,18	Methylglyoxal und Acetol nachgewiesen
+	1,57	0	Acetol nachgewiesen
+	3,08	+	Methylglyoxal = $2,3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l Acetol = $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
+ (?)	6,9	+	Acetol nachgewiesen
+	2,1	0,9	Acetol und Methylglyoxal nachgewiesen
+	1,58	0	Acetol = $1,1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
+	15,6	+	Methylglyoxal = $1,8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l Acetol = $1,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
+	15,6	+	Methylglyoxal = $4,2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l Acetol = $9 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

Experimenteller Teil[5].

Extraktionsversuche. Für die Versuche mit Äther wurde wieder ein Heißperforator mit einem Fassungsraum des Extraktionsgefäßes von zirka 200 ccm verwendet[1]. Die Bestimmung des Methylglyoxals erfolgte gravimetrisch mit m-Nitrobenzhydrazid[6], wobei dieses im Siedegefäß vorgelegt war. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit Wasser und 10%iger Essigsäure versetzt, der Niederschlag durch einen gewogenen Sintertiegel filtriert und nacheinander mit 10%iger Essigsäure, heißem Wasser und zum Schluß mit warmem Äthylacetat (mit Methylglyoxal-m-nitrobenzosazon in der Wärme gesättigt) gewaschen.

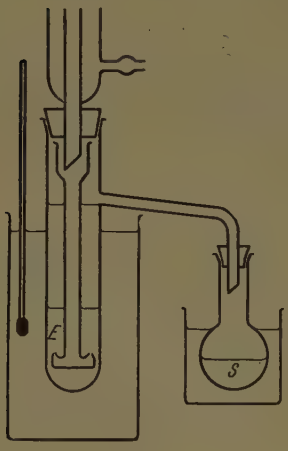


Abb. 1.

Acetol wurde maßanalytisch[4] als Jodoform bestimmt.

Die weiteren Extraktionsversuche bei 70° und 90° mit Toluol wurden in nebenstehendem Apparat vorgenommen:

Im Extraktionsgefäß *E* waren jeweils 2 g Glucose, gelöst in 50 ccm Wasser bzw. n/1, n/10, n/100 KOH. Das Extraktionsgefäß wurde durch ein Wasserbad auf 90° geheizt; perforiert wurde mit 200 ccm Toluol. Im Toluol waren 0,2 g m-Nitrobenzhydrazid gelöst. Die Versuchsdauer war 6 Stdn. Nach Beendigung des Versuches wurde die Toluolschicht von der Glucoselösung abgetrennt, mit dem Toluol des Siedegefäßes (*S*) vereinigt und das Toluol im Vak. im Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand, das Methylglyoxal-m-nitrobenzosazon, wurde in 10%iger Essigsäure aufgenommen, abfiltriert und wie oben aufgearbeitet.

Im Toluoldestillat wurde in einem aliquoten Teil eine *Baudisch*-Reaktion durchgeführt und das Acetol, falls vorhanden, maßanalytisch als Jodoform bestimmt. Bei verschiedenen Versuchen wurde Acetol bzw. Methylglyoxal zugetropft und im Extrakt quantitativ bestimmt.

Destillationsversuche. Als Destillationsapparatur diente ein 500-ccm-Rundkolben mit langem Hals, der einen Aufsatz trug, der einerseits ein Destillationsrohr hatte, anderseits einen Tropftrichter, dessen Ausflußrohr bis zirka 5 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels im Siedekolben reichte. Die Destillation wurde jeweils unter Konstanthalten des Volumens durchgeführt. Es wurde entweder eine gewisse Zeit destilliert oder bis zum Aufhören der Jodoformreaktion, das heißt bis keine jodoformbildende Substanz (Methylglyoxal bzw. Acetol) mehr überging.

Im Destillat wurden Acetol und Methylglyoxal nach derselben Methode wie bei den Extraktionsversuchen ermittelt.

In manchen Fällen wurde auch eine polarographische Untersuchung vorgenommen. Die Aufnahmen wurden in neutralen Lösungen von n/20 Tetramethylammoniumbromid unter Zusatz von Polyvinylalkohol als Dämpfer bei 20° C einzelpolarographisch aufgenommen[7].

---

[5] Siehe Diplomarbeit *W. Krzandalsky*, Techn. Hochschule Wien (1951/52).
[6] *H. A. Spoehr* und *H. H. Strain*, J. biol. Chemistry 89, 503 (1930).
[7] Darüber wird später berichtet (Dissertation *W. Stoll*).

Neue Verbindungen mit dem Grundskelett synthetischer Östrogene.

I. Synthese von 1,4-Dinitro-2,3-di-(4-oxy-phenyl)-butanen*.

Von

H. Bretschneider und K. Biemann.

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 27. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In der Annahme, eventuell zu Verbindungen von pharmakologischem Interesse zu gelangen, sollten Verbindungen hergestellt werden, die sich vom Hexöstrol[1] durch Ersatz der C_1- und C_6-Methylgruppen der Hexankette durch Aminoreste ableiten. Verbindungen dieser Art können auch als Dehydrodimere des Tyramins aufgefaßt werden und enthalten das für die Adrenalinklasse typische Phenyläthylaminskelett.

Trotz der sehr zahlreichen Arbeiten, die im Anschluß an die Auffindung des Diäthylstilböstrols[2] und Hexöstrols veröffentlicht wurden[3], sind Verbindungen der angestrebten Art noch nicht dargestellt worden.

In weiterem Zusammenhang mit unserer Zielstellung sind hier nur Arbeiten *J. B. Niederls*[4] zu nennen, welcher niedrige Dioxydiphenyläthylendiaminderivate herstellte, die also zum Hexöstrol und Tyramin eine geringere strukturelle Verwandtschaft aufweisen als die von uns angestrebten und schließlich erhaltenen Verbindungen. Des weiteren ist die Synthese eines einbasischen Mono-(dialkyl-amino)-diäthylstilböstrols mit gleichfalls am Ende der Seitenkette befindlicher Aminogruppe durch *W. G. Stoll* und *Morel*[5] anzuführen, das wiederum größere strukturelle Verwandtschaft zum Diäthylstilböstrol und geringere zu der Tyraminreihe aufweist.

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet. (Auszugsweise vorgetragen anläßlich der VÖCh-Tagung, Wien, 2. 11. 1951.)

[1] *E. C. Dodds* und Mitarb., Nature (London) **142**, 1121 (1938). — *F. Wessely* und Mitarb., Naturwiss. **27**, 131 (1939). — *H. Bretschneider* und Mitarb., vgl. F. P. vom 23. 12. 1939, Ung. Prior. vom 24. 12. 1938 [Chem. Zbl. **1943 I**, 185 sowie Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 571 (1941)].

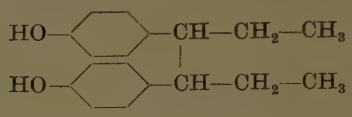
[2] *E. C. Dodds*, Nature (London) **141**, 247 (1938).

[3] *U. V. Solmssen*, Synthetic Oestrogens, Chem. Reviews **37**, 481 (1945).

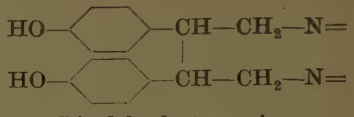
[4] *J. B. Niederl* und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **70**, 3071 (1948).

[5] *W. G. Stoll* und *Ch. J. Morel*, Helv. chim. Acta **34**, 1940 (1951).

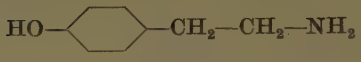
Dann[6] wies anläßlich einer Veröffentlichung über das 2,2′-Diaminodithiazolyl an Hand von verschiedenen Beispielen einleitend darauf hin, daß sich oftmals durch „Verdoppelung" von Molekülen eine Vervielfachung der biologischen Wirksamkeit erzielen lasse.



Hexoestrol

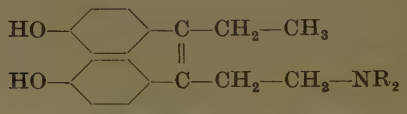


Bis-dehydrotyramine



Tyramin

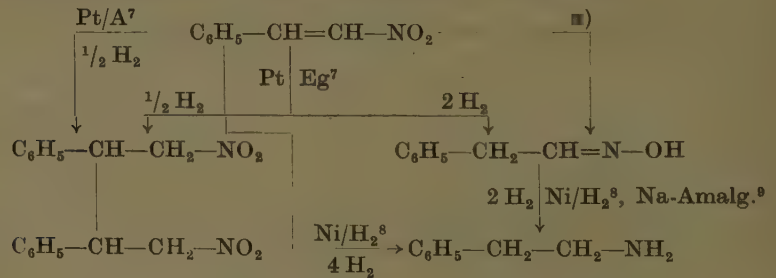
Verbindungstyp
J. B. Niederls[4]



Verbindungstyp *W. G. Stolls*[5]

Die synthetische Aufgabe konnte durch Abänderung älterer Angaben über die katalytisch bewirkte, reduktive Kondensation von entsprechenden 4-substituierten Nitrostyrolen zu jeweils einem Paar (hoch- und tiefschmelzender) 2,3-Diphenyl-1,4-dinitrobutane und deren weitere Reduk-

Reaktionslenkung im System Nitrostyrol—Wasserstoff:



2 isomere dimere Produkte monomere Produkte

a) Nichtkatalytische Reduktionsmittel: Al-amalgam[10], Zn/Eg[10], Fe/HCl[8].

[6] *O. Dann*, Arch. Pharmaz. **284**, 361 (1951).
[7] *A. Sonn* und *A. Schellenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1515 (1917).
[8] *H. B. Hass*, J. org. Chemistry **15**, 8 (1950).
[9] *E. Späth*, Mh. Chem. **40**, 143 (1919). (Analog der Darstellung und Reduktion von Trimethoxy-ω-nitrostyrol).
[10] *L. Bouveault*, Bull. Soc. chim. France (3) **29**, 519 (1903); Chem. Zbl. **1903 II**, 244; C. R. Acad. Sci. Paris **134**, 1145 (1902).

tion zu den Diaminoverbindungen (vgl. eine folgende Mitteilung) präparativ am besten gelöst werden. Zwei andere, präparativ wenig geeignete Zugangswege erwiesen sich für den Konstitutionsbeweis der auf ersterem Weg erhaltenen Syntheseprodukte, welcher in der Diaminoreihe geführt wurde, als wertvoll.

Die sowohl auf nichtkatalytischem als katalytischem Wege von anderen Autoren bisher vorgenommene Reduktion von Nitrostyrolen ergab verschiedene monomolekulare und bimolekulare Reduktionsprodukte, so daß sich hier ein schönes Bild der Reaktionslenkung ergibt (vgl. nebenstehende Formelübersicht).

Die hier interessierende reduktive Kondensation zweier Nitrostyrolmoleküle unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff, die erstmalig von *Sonn* und *Schellenberg*[7] beobachtet und weiterhin von *Kohler* und *Drake*[11] sowie *Banus* und *Vila*[12] bearbeitet wurde, erfolgt also so wie die schon länger bekannte[13] reduktive Kondensation α,β-ungesättigter Carbonylverbindungen, über die in neuerer Zeit vornehmlich von *H. Weidlich*[14] und *C. Weygand*[15] berichtet wurde. Von *Weidlich* rührt eine theoretische Deutung der reduktiven Kondensation α,β-ungesättigter Carbonylverbindungen her, die für das dort verwendete alkalische Milieu der katalytischen Reduktion einen atomaren Charakter annimmt, aber nicht ganz unwidersprochen blieb[16], vornehmlich was seine allgemeine Gültigkeit anlangt. Es sind nämlich auch in saurem Hydriermedium reduktive Kondensationen beobachtet worden *(Sonn*[7]*)*. Für einen atomaren Reaktionsmechanismus bei der Bildung der Dinitrodiphenylbutane scheint vor allem die oft beobachtete Bildung äußerst schwerlöslicher, noch nie näher untersuchter Nebenprodukte zu sprechen. Diese könnten vielleicht ihre Entstehung einer durch Radikale ausgelösten Polymerisation des ungesättigten Ausgangsmaterials verdanken.

Zuerst wurde von uns die reduktive Kondensation des 4-Methoxy-ω-nitrostyrols bearbeitet, welches leichter zugänglich ist als das für das Endziel eigentlich anstrebenswerte entsprechende 4-Oxy-derivat. Über die anormale Reduktion der Methoxy- bzw. Oxy-nitrostyrole liegen in der Literatur keine näheren experimentellen Angaben vor, außer einem Hinweis auf eine Dissertation in einer Arbeit von *Skita* und *Keil*[17],

---

[11] *E. P. Kohler* und *N. L. Drake*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1286 (1923).

[12] *A. G. Banus* und *J. P. Vila*, An. Soc. españ. Fisica Quím. **20**, 689 (1922); Chem. Zbl. **1923 III**, 1074.

[13] *C. Harries* und *G. Eschenbach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 380 (1896).

[14] *H. Weidlich* und *M. Meyer-Delius*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1195 (1941).

[15] *C. Weygand* und *W. Meusel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 498 (1943).

[16] *W. Hückel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 6. Aufl., Bd. I, S. 488. 1949.

[17] *A. Skita* und *F. Keil*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 424 (1932).

wonach bei der Reduktion von 4-Methoxy-ω-nitrostyrol in wäßrig-ammoniakalischer Suspension am Palladiumkontakt ein 1,4-Dinitro-2,3-di-(4-methoxyphenyl)-butan vom Schmp. 207° entstehe.

In der Annahme, daß ein Arbeiten in Lösung vorzuziehen sei und ein alkalisches Reaktionsmedium im Sinne von *Weidlich* die erstrebte Dimerisierung begünstige, wählten wir für die Reduktion des 4-Methoxy-ω-nitrostyrols Pyridin als Lösungsmittel. Als Katalysator diente Palladiummohr (2 bis 4%, bezogen auf Substanz). Während nach den Angaben eines Patentes[18] bei der Reduktion von ω-Nitrostyrol in Pyridin an Katalysatoren der Platinreihe in fast quantitativer Ausbeute Phenylacetaldoxim entstehe, konnten wir beim Arbeiten in 6- bis 7%iger Pyridinlösung mit Palladium sowohl in der 4-Methoxy- als auch in der 4-Acetoxy-Reihe je zirka 25% des hoch- und des tiefschmelzenden Isomeren (als α- bzw. β-Verbindungen bezeichnet) isolieren, das heißt, daß unter diesen Bedingungen zumindestens zu 50% Dimerisierung eintritt. Dies ergibt sich auch aus dem Wasserstoffverbrauch von zirka 0,7 Mol (theor. 0,5 Mol). Der geringe Mehrverbrauch (0,2 Mol) ist wohl in den vielen möglichen Nebenreaktionen begründet, die zu weiter reduzierten Produkten (z. B. Oxime) führen, deren gewiß schwierige Isolierung aus dem harzartigen Eindampfrest der Mutterlaugen jedoch, als bezüglich der verfolgten Arbeitsrichtung uninteressant, unterblieb. (Erwähnenswert wäre, daß bei orientierenden Reduktionsversuchen von 4-Methoxy-ω-nitrostyrol in konzentrierterer — 14,5%iger — Lösung ein unlösliches, vermutlich polymeres Nebenprodukt in wechselnden Mengen auftrat. Bei einem Versuch der chromatographischen Trennung der Reaktionsprodukte bei der Hydrierung von 4-Methoxynitrostyrol konnte außer den beiden isomeren dimeren Produkten und Ausgangsmaterial kein Methoxyphenylacetaldoxim gefunden werden.)

Die günstigsten Bedingungen der Dimerisierung von 4-Methoxy-ω-nitrostyrol sind in Versuch 1 beschrieben. Die Wasserstoffaufnahme ist sehr rasch und kommt nach Absorption von 0,75 Mol zum Stillstand. Die beiden raumisomeren Nitroverbindungen können durch spezifische Lösungsmittel (Benzol oder Essigester) getrennt werden, da die Verbindungen der hochschmelzenden (α-)Reihe immer wesentlich schwerer löslich sind als die tiefschmelzenden Isomeren (β-Reihe). Es konnten 24% der α- und 26% der β-Form des 1,4-Dinitro-2,3-di-(4-methoxyphenyl)-butans vom Schmp. 226° (α-I), Lit.-Angabe Schmp. 207°[17], bzw. 129 bis 130° (β-I), isoliert werden (siehe Formelschema am Schlusse des theoretischen Teiles).

In der folgenden Mitteilung, die sich mit der weiteren Reduktion der Dinitro-diphenyl-butane zu den Diaminoverbindungen beschäftigt,

[18] D. R. P. 629313, Frdl. **1936 I**, 197.

wird an Hand dieser sehr wahrscheinlich gemacht, daß die aus den tiefschmelzenden Dinitroverbindungen (hier β-Reihe genannt) erhaltenen Diamine die entsprechenden Racemverbindungen vorstellen dürften, wonach den hochschmelzenden Isomeren der „α-Reihe" die Mesoform zuzuschreiben wäre.

Da sich auch bei der stickstofffreien, isosteren Verbindung, dem Hexöstrol, das höher schmelzende Isomere — welches bewiesenermaßen die Mesoform vorstellt[19] — als das physiologisch viel wirksamere erwies, wurde in der vorliegenden Arbeit ebenfalls vor allem die hochschmelzende Reihe eingehender untersucht.

Versuche, durch die reduktive Kondensation des 4-Oxy-nitrostyrols zu den 1,4-Dinitro-2,3-di-oxyphenyl-butanen zu gelangen, schlugen infolge der in verschiedenen Medien (Pyridin und Alkohol) eintretenden bedeutenden Wasserstoffaufnahme (1,5 bis 2,5 Mol H_2 pro Mol) fehl und zeigen somit eine deutliche, durch die Konstitution bedingte Beeinflussung des Reaktionsverlaufes. Zum Ziele führte hingegen der Einsatz des 4-Acetoxy-ω-nitrostyrols, das wiederum unter den gleichen Versuchsbedingungen sich so verhielt wie das 4-Methoxy-ω-nitrostyrol.

Das 4-Acetoxy-ω-nitrostyrol wurde schon von *Remfry*[20] und *Hahn*[21] dargestellt, beide kondensierten 4-Acetoxy-benzaldehyd mit Nitromethan in Gegenwart von alkohol. Kalilauge. Letzterer erhielt dabei 11% 4-Acetoxy-ω-nitrostyrol, 15% 4-Oxy-ω-nitrostyrol und 21,3% 4-Oxybenzaldehyd.

Der umgekehrte Weg, die Acetylierung von 4-Oxy-ω-nitrostyrol, schien zwecklos, da letzteres angeblich nur aus den O-Acyl- bzw. O-Alkylderivaten zugänglich sein soll. Nach *Remfry*[20] verhindert nämlich eine Carboxyl- oder 4-Oxygruppe die Kondensation mit Nitromethan; diese Störung kann durch Verätherung oder Veresterung aufgehoben werden.

Durch Verwendung von Butylamin als Kondensationsmittel anstatt des Alkalis gelang es uns jedoch, den 4-Oxybenzaldehyd in guter Ausbeute mit Nitromethan direkt in 4-Oxy-ω-nitrostyrol überzuführen.

Hass[8] verwendete n-Butylamin als Kondensationsmittel bei der Bildung von ω-Nitrostyrol-Derivaten aus aromatischen Aldehyden und Nitroalkanen. Benzaldehyd lieferte nach dieser Methode (die beiden Komponenten wurden in molarer Menge mit wenig Amin in Äthanol rückflußerhitzt) mit Nitromethan jedoch statt ω-Nitrostyrol das 2-Nitro-1,3-diphenyl-1,3-propandiol

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—CH—CH—C_6H_5. \\ \quad\quad\;\; |\quad\;\; |\quad\;\; | \\ \quad\quad OH\;\; NO_2\;\; OH \end{array}$$

[19] *F. Wessely* und *H. Welleba*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 777 (1941).
[20] *F. G. P. Remfry*, J. chem. Soc. London **99**, 282 (1911).
[21] *G. Hahn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2161 (1938).

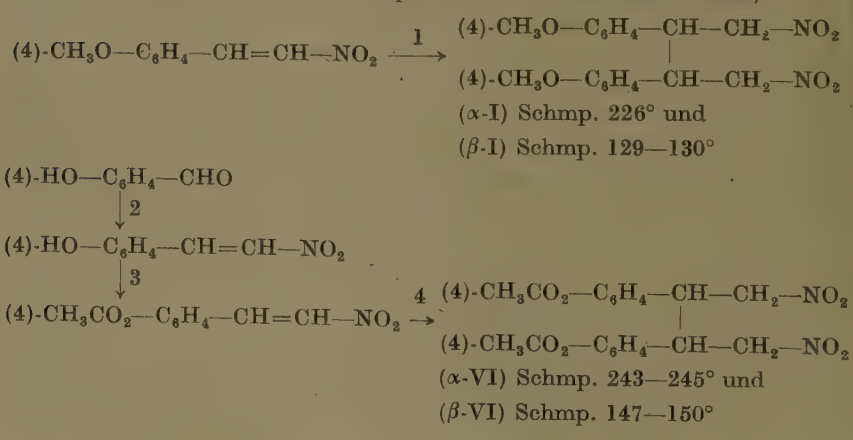
Um diese Art der Kondensation (2 Mol Aldehyd mit 1 Mol Nitromethan) zu vermeiden, wandten wir einen großen Überschuß von Nitromethan (3 bis 5 Mol) an, welches dabei gleichzeitig als Lösungsmittel fungierte. Auf Zusatz von wenigen Tropfen Butylamin zu dem heißen Gemisch tritt sofort Kondensation ein, was aus der plötzlichen Rotfärbung und dem Auftreten von Wassertröpfchen ersichtlich ist. Nach dem Erkalten kristallisierte das 4-Oxy-ω-nitrostyrol aus (Versuch 2), welches nun zum 4-Acetoxy-ω-nitrostyrol acetyliert wurde (Versuch 3). Hierzu wurde sowohl Acetylchlorid-Eisessig als auch Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid-Pyridin verwendet, wobei sich die letzte Methode infolge der guten Ausbeute und der Reinheit des Reaktionsproduktes am besten bewährte. Das 4-Acetoxy-ω-nitrostyrol ist in Essigsäureanhydrid-Pyridin so schwer löslich, daß der größte Teil spontan auskristallisiert. Bezüglich der Methoxyverbindung ist es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln überhaupt schwerer löslich.

Die reduktive Kondensation wurde wie beim 4-Methoxy-ω-nitrostyrol durchgeführt (Versuch 4) und dabei 24,5% hochschmelzendes und 21,3% tiefschmelzendes 1,4-Dinitro-2,3-di-(4-acetoxyphenyl)-butan vom Schmp. 243 bis 245° (α-VI) bzw. 147 bis 150° (β-VI) isoliert. Die Trennung der beiden Isomeren gelingt auch hier auf Grund der stark verschiedenen Löslichkeit (in Essigester). (Mit II bis V wurden die Diaminoverbindungen und ihre Derivate bezeichnet, die in der folgenden Mitteilung beschrieben werden.)

Abschließend kann gesagt werden, daß die reduktive Kondensation der ω-Nitrostyrole die Darstellung stickstoffhältiger, symmetrischer Dioxy-diphenylbutan-Derivate in relativ guten Ausbeuten ermöglicht.

Formelübersicht.

(Arabische Pfeilziffern entsprechen den Versuchsnummern.)



Für die verschiedentliche Förderung dieser Arbeit durch die *Hoffmann-La Roche A. G.*, Wien, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Experimenteller Teil.

(Dr. *K. Biemann.*)

Versuch 1: *Reduktive Kondensation von 4-Methoxy-ω-nitrostyrol zu 1,4-Dinitro-2,3-di-(4-methoxyphenyl)-butan (α-I und β-I).*

20,0 g 4-Methoxy-ω-nitrostyrol[9] wurden in 300 ccm dest. Pyridin an 300 mg Pd-Mohr bei Atmosphärendruck und Zimmertemp. hydriert. Die Reaktion kam nach 4 Stdn. und Aufnahme von 0,75 Mol H_2 zum Stillstand. Das Katalysatorfiltrat wurde durch Vakuumdestillation vom Lösungsmittel befreit und der Eindampfrest einige Stdn. über Schwefelsäure im Vak. aufbewahrt. Das noch etwas Pyridin enthaltende Reaktionsprodukt wurde mit 50 ccm Benzol rückflußerhitzt, wobei fast alles in Lösung ging. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Kristallisat abgesogen, mit wenig kaltem Benzol, hierauf mit Äther gewaschen und getrocknet. 4,8 g (α-I) (hochschmelzendes Isomeres) vom Schmp. 219 bis 221°[22] (24% d. Th.).

Das Filtrat wurde mit dem gleichen Volumen Benzol und etwas Äther verdünnt und hierauf mit verd. Salzsäure zur Entfernung des restlichen Pyridins geschüttelt. Die Benzolschicht wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Eindampfrest kristallisierte beim Anreiben mit 25 ccm Äther spontan durch. Nach dem Absaugen und 2maligem Waschen mit Äther wurden 5,8 g Kristallisat vom Schmp. 118 bis 127° erhalten, welches aus 75 ccm Äthanol umkristallisiert wurde. Es resultierten 5,2 g (β-I) (tiefschmelzendes Isomeres) vom Schmp. 127 bis 129° (26% d. Th.). Der Trockenrest des Filtrats, ein braunes Harz, konnte nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden.

(α-I) fiel, aus der 10fachen Menge siedenden Eisessig umkristallisiert, in Form von bei 226° schmelzenden Nadeln an, die in Chloroform, Aceton, Pyridin, Essigester, heißem Eisessig und Benzol gut, in Äthanol und Äther wenig und in Wasser unlöslich sind. Zur Analyse wurde nochmals aus Eisessig umkristallisiert und bei 0,5 mm/100° über P_2O_5 konstant getrocknet.

(α-I) $C_{18}H_{20}O_6N_2$ (360,36). Ber. C 59,99, H 5,59, N 7,77.
Gef. C 59,98, H 5,59, N 7,87.

Das tiefschmelzende Isomere (β-I) wurde nach neuerlichem Umkristallisieren aus Äthanol in Form von bei 129 bis 130° schmelzenden Blättchen erhalten, welche in Chloroform, Aceton, Pyridin, Benzol, Essigester und heißem Äthanol gut, in Äther sowie Petroläther wenig und in Wasser unlöslich sind. Zur Analyse wurde wie oben bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

(β-I) $C_{18}H_{20}O_6N_2$ (360,36). Ber. C 59,99, H 5,59, N 7,77.
Gef. C 59,86, H 5,77, N 7,81.

Versuch 2: *Kondensation von 4-Oxy-benzaldehyd mit Nitromethan zum 4-Oxy-ω-nitrostyrol.*

10,0 g 4-Oxy-benzaldehyd (*Eastman Kodak* Co.) wurden mit 16 ccm Nitromethan am Wasserbad kurze Zeit erwärmt, bis das Gemisch homogen

[22] Die Schmelz- und Zersetzungspunkte sind am Mikroheiztisch nach *Kofler* bestimmt und daher korrigiert.

geworden war. Nach Zusatz von 0,25 ccm Butylamin trat sofort intensive Rotfärbung auf, an den kälteren Teilen des Kölbchens schlugen sich Wassertröpfchen nieder. Nach 10 Min. langem Erhitzen am Wasserbad wurde zuerst unter fließendem Wasser, nach dem Eintreten reichlicher Kristallisation mit Eis-Kochsalz gekühlt. Das orangerote Kristallisat wurde rasch auf eine vorgekühlte Glasfritte gebracht, einmal mit wenig eiskaltem Amylalkohol gewaschen und im Vak. über Schwefelsäure getrocknet: 9,0 g 4-Oxy-ω-nitrostyrol vom Schmp. 158 bis 162° (Lit.[21] 164 bis 165°). Die Mutterlauge (ohne Waschflüssigkeit) wurde nochmals 10 Min. am Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen wie oben noch 1,2 g vom Schmp. 161 bis 164° erhalten. Gesamtausbeute 10,2 g = 75% d. Th.

Versuch 3: *4-Acetoxy-ω-nitrostyrol.*

Eine Lösung von 10,2 g 4-Oxy-ω-nitrostyrol in 30 ccm Pyridin wurde mit 50 ccm Essiganhydrid unter Umschwenken versetzt, wobei sich die ursprünglich braunrote Flüssigkeit fast völlig entfärbte und das Reaktionsgemisch plötzlich unter Erwärmung zu einem gelben Kristallbrei erstarrte. Nach 2stünd. Stehen in Eiswasser wurde abgesogen und 2mal mit wenig Äthanol gewaschen: 10,5 g 4-Acetoxy-ω-nitrostyrol vom Schmp. 157 bis 158°. Der Vakuumeindampfrest von Mutterlauge und Waschflüssigkeit ergab, aus 10 ccm siedendem Essiganhydrid umkristallisiert, noch 1,0 g vom Schmp. 158,5 bis 159,5°. Gesamtausbeute 11,05 g = 92% d. Th.

Dieselbe Verbindung wurde auch bei der Acetylierung von 4-Oxy-ω-nitrostyrol mit Acetylchlorid in Eisessig und Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure in 67- bzw. 55%iger Ausbeute erhalten.

4-Acetoxy-ω-nitrostyrol bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 158,5 bis 159,5° (Lit.[21] 158 bis 159°) und ist in Essigester, Aceton und Pyridin gut, in Äther und Äthanol mäßig, in Wasser und Petroläther nicht löslich, läßt sich aber aus Benzol, noch besser aus Essiganhydrid umkristallisieren.

Versuch 4: *Reduktive Kondensation von 4-Acetoxy-ω-nitrostyrol zu 1,4-Dinitro-2,3-di-(4-acetoxyphenyl)-butan (α-VI und β-VI).*

14,8 g 4-Acetoxy-ω-nitrostyrol wurden in 275 ccm Pyridin unter leichtem Erwärmen gelöst und hierauf nach dem Abkühlen an 300 mg Pd-Mohr hydriert. Nach Aufnahme von 0,72 Mol H_2 bei Zimmertemp. im Laufe von 3 Stdn. stoppte die Reaktion von selbst ab. Das Pyridin wurde nun im Vak. abdestilliert und der Trockenrest mit 40 ccm Essigester 10 Min. am Wasserbad zum Sieden erhitzt (Rückflußkühler). Nach mehrstünd. Stehen in der Kälte wurde das erhaltene Kristallisat abgesogen, 1mal mit Essigester, 2mal mit Äther gewaschen und getrocknet. 3,65 g (α-VI) vom Schmp. 235 bis 240°, das sind 24,5% d. Th. Das Filtrat wurde mit Essigester auf das doppelte Volumen verdünnt und mit salzsaurer Kochsalzlösung (sonst Emulsion!) zur Entfernung restlichen Pyridins geschüttelt, mit reiner Salzlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der gelbbraune, harzartige Vakuumeindampfrest wurde aus 15 ccm eines Essigester-Äther-Gemisches (1 : 2) nach Animpfen (die Impfkristalle wurden durch freiwilliges Verdunsten eines kleinen Teiles der ursprünglichen Lösung erhalten) zur Kristallisation gebracht. Nach dem Absaugen, Waschen mit Essigester-Äthanol (1 : 4), reinem Äthanol und schließlich mit Äther wurde aus 80 ccm siedendem Äthanol umkristallisiert und so 3,15 g (β-VI) vom Schmp. 145 bis 150° erhalten, das sind 21,3% d. Th.

Zur Analyse wurden 100 mg (α-VI) in 2 ccm Eisessig und 3 ccm Essiganhydrid gelöst, mit 1 ccm Acetylchlorid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Der Trockenrest wurde aus 1 ccm Essiganhydrid umkristallisiert und 65 mg an äthergewaschenem (α-VI) erhalten, das einen Zersp. von 243 bis 245° zeigte (Gelbfärbung, Gasblasen).

(α-VI) $C_{20}H_{20}O_8N_2$ (416,38). Ber. C 57,69, H 4,84, N 6,73.
Gef. C 57,57, H 4,84, N 6,83.

(β-VI) wurde ebenfalls durch Lösen von 135 mg in 2 ccm Eisessig und Zusatz von 1 ccm Acetylchlorid nachacetyliert; der Eindampfrest wurde mit Äther-Petroläther zur Kristallisation gebracht. 100 mg vom Schmp. 147 bis 150°.

(β-VI) $C_{20}H_{20}O_8N_2$ (416,38). Ber. C 57,69, H 4,84, N 6,73.
Gef. C 57,73, H 4,88, N 6,71.

Beide Analysensubstanzen wurden bei 100° und 0,5 mm über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Erfassung der Endiol-(α)-α-carbonyl-Gruppierung mit Tillmans' Reagens und der polarographisch-anodischen Oxydationsstufe*.

(Zur Chemie der Reduktone.)

Von

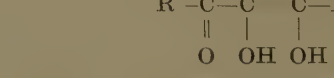
F. Petuely und **U. Künßberg.**

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und *Pregl*-Laboratorium der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Die Ascorbinsäure und ihre Homologen, das Glucoredukton, die Reduktinsäure und ähnliche Substanzen werden durch das sogenannte *Tillmans*sche Reagens (TR), das p-Dichlorphenol-Indophenol, nicht nur im alkalischen, sondern auch im sauren Medium oxydiert, wobei das Reagens zu einer Leukoverbindung reduziert wird. Mit Ausnahme von Schwefelwasserstoff und Sulfhydrylverbindungen, die ebenfalls diese Reaktion geben, besitzen alle diese Substanzen die Gruppierung

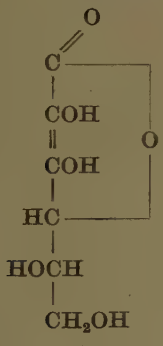


die sogenannte Endiol-(α)-α-carbonyl-Funktion im Molekül. Um die Spezifität der genannten Reaktion im sauren Medium abzugrenzen und um beim Auftreten von TR reduzierenden Körpern eine gewisse Aussage über deren Struktur machen zu können, wurde eine Reihe von Verbindungen auf ihre Fähigkeit, die *Tillmans*sche Reaktion zu geben, untersucht, parallel dazu, ebenfalls im sauren Medium, ihre Oxydierbarkeit an der tropfenden Quecksilberanode mit dem Polarographen bestimmt und mit der erstgenannten Reaktion die Ergebnisse verglichen.

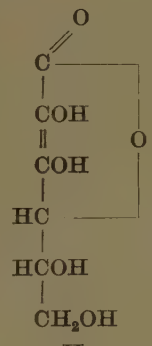
---

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

Zur Untersuchung gelangten folgende Verbindungen: l-Ascorbinsäure (I), d-Arabo-ascorbinsäure (II), Glucoredukton (III), Reduktinsäure (IV), Dioxymuconsäure (V), Diketo-adipinsäure (VI), 2-Keto-l-gulonsäure (VII), Calciumsalz der 2-Keto-d-gluconsäure (VIII), Krokonsäure (IX), Kojisäure (X), Oxymethylfurfurol (XI), Methylcyclopentandion-dicarbonsäure-diäthylester (XII), Methylcyclopentandion (XIII), Isobrenzschleimsäure (XIV), Furoin (XV), Benzoin (XVI), Cyclopentantrion (XVII) und Acetessigester (XVIII).

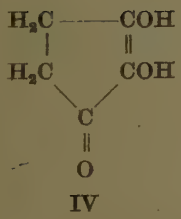


I

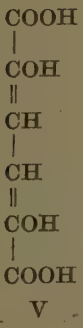


II

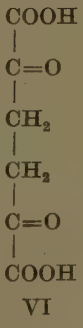
III



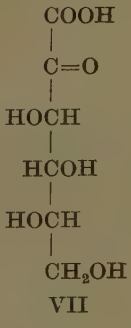
IV



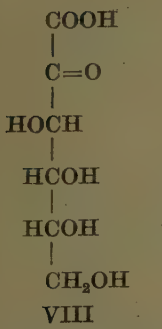
V



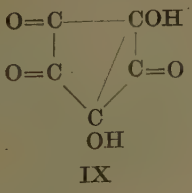
VI



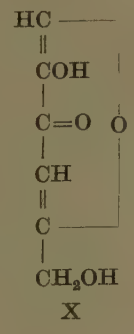
VII



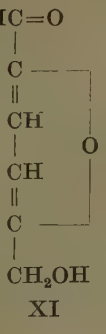
VIII



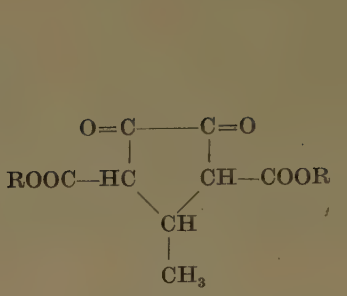
IX



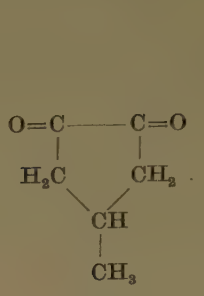
X



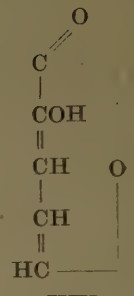
XI



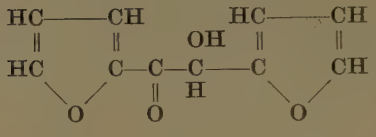
XII



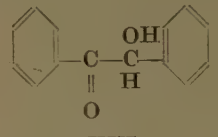
XIII



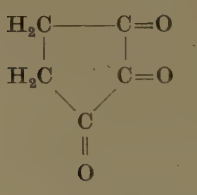
XIV



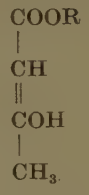
XV



XVI



XVII



XVIII

Vorweggenommen sei, daß nur die ersten fünf Verbindungen TR im sauren Medium rasch entfärbten und auch nur diese an der tropfenden Quecksilberanode oxydiert werden konnten.

Wenn wir diese Substanzen der Reihe nach betrachten, so sind nur die ersten vier in ihren Eigenschaften näher bekannt und auch besonders markant. Sie geben neben der bereits genannten *Tillmans*schen Reaktion andere typische Reaktionen, wie Reduktion von Silberverbindungen im sauren Medium, Reduktion von Mercuriverbindungen zu Mercuroverbindungen ebenfalls im sauren Milieu, positive *Fehling*sche Reaktion in der Kälte und einige ähnliche Reaktionen. Polarographisch zeigen sie die gleichen Eigenschaften, wie dies für die Ascorbinsäure beschrieben wurde[1], nämlich eine Oxydationsstufe im sauren Milieu, die unmittelbar vom Potential Null beginnt (Abb. 1).

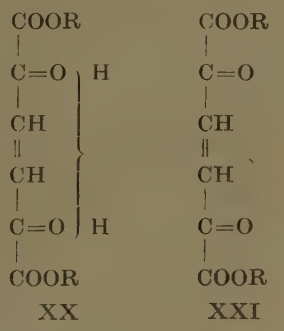
Die Struktur der l-Ascorbinsäure (I) und der d-Arabo-ascorbinsäure (II) ist in der Literatur eingehend diskutiert worden. Man darf mit Recht annehmen, daß die hier wiedergegebenen Formeln wenigstens einem Grenzfall der möglichen Zustände entsprechen.

[1] *K. Schwarz*, Z. analyt. Chem. **115**, 161 (1939).

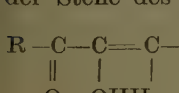
Die Struktur des Glucoreduktons[2] (III) ist ebenfalls weitgehend gesichert. Diese Schreibweise stellt aber ebenfalls nur einen Grenzfall der möglichen Zustände dar. Das gleiche gilt für die Reduktinsäure[3] (IV).

Der nächste untersuchte Körper war die Dioxymuconsäure[4] (V). Diese Verbindung wurde in freier Form und in Form des Diäthylesters verwendet. Nach *Wille*[4] ist eine Überführung der Dioxymuconsäure in die tautomere Form, die Diketoadipinsäure (VI), möglich. Beide Verbindungen sind in fester Form stabil bekannt. Es wurde daher auch die Diketoadipinsäure zu unseren Untersuchungen herangezogen. Die Dioxymuconsäure ist in wäßriger Lösung im sauren Milieu sehr unbeständig und geht rasch in die Diketoadipinsäure über. Dennoch konnten wir zeigen, daß, solange Dioxymuconsäure vorhanden war, TR entfärbt wird und auch eine polarographische Stufe auftritt. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit *Wille*, der die starke Reduktionskraft der Dioxymuconsäure bereits beschrieben hat.

Interessant ist das System der Dioxymuconsäure besonders wegen der Tatsache, daß es bei der Oxydation im alkalischen Medium gegen jede Erwartung nur $^1/_2$ O_2 aufnimmt *(Wille)*. Auch bei der polarographischen Untersuchung war kein Anzeichen eines höheren Äquivalents zu erkennen. Den Zustand, in dem diese Verbindung vornehmlich zu reagieren scheint, glauben wir folgendermaßen darstellen zu können (XX). Nach dieser Auffassung handelt es sich um ein einheitliches mesomeres System, wodurch die Aufnahme von nur einem Atom Sauerstoff erklärlich wird und wodurch also diese Oxydation der Oxydation bzw. Dehydrierung der Ascorbinsäure gleichkäme. Das Oxydationsprodukt wäre eine Verbindung entsprechend Formel XXI, die weiter nicht mehr Sauerstoff aufnehmen kann, aber sehr leicht unter CO_2-Abspaltung zerfällt, was schon von *Wille* für das Oxydationsprodukt der Dioxymuconsäure angegeben wird. Es sind Versuche im Gange, das Oxydationsprodukt der Dioxymuconsäure zu isolieren.



Am Beispiel der Dioxymuconsäure ist der Beweis erbracht, daß an der Stelle des Systems Endiol-(α)-α-carbonyl auch das System

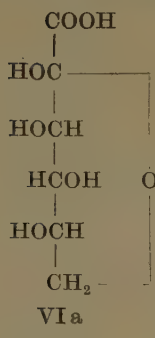


also Enol-(α)-α-carbonyl in 2facher Auflage treten kann, wobei allerdings die Frage offen bleibt, ob tatsächlich ein Enol-(α)-α-carbonyl vorliegt oder ob

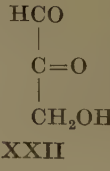
[1] *K. Schwarz*, Z. analyt. Chem. **115**, 161 (1939).
[2] *H. v. Euler* und *H. Hasselquist*, Reduktone. Stuttgart 1950.
[3] *T. Reichstein* und *R. Oppenauer*, Helv. chim. Acta **16**, 988 (1933); **17**, 390 (1934). [4] *F. Wille*, Liebigs Ann. Chem. **538**, 237 (1939).

es sich um ein Enol-(α)-α-carboxyl handelt, da auch die freie nicht veresterte Dioxymuconsäure die beschriebene Reaktion gibt und man bekanntlich eine freie Carboxylgruppe nicht einer Carbonylgruppe gleichsetzen darf. Eine Entscheidung, ob die beiden Sauerstoffatome der —COOH-Gruppen der Dioxymuconsäure gleichberechtigt sind und somit eine Verbindung mit typischen Eigenschaften einer Carbonsäure vorliegt, können nur andere Untersuchungen bringen. Wir neigen aber zu der Ansicht, daß wir es in diesem Fall mit Carboxylgruppen zu tun haben, die auch in unverestertem Zustand weitgehend als Carbonylgruppen fungieren, wofür auch die überaus leichte Verseifbarkeit der Ester spricht.

Die 2-Ketoglyconsäuren, von denen wir die 2-Ketogulonsäure und die 2-Ketogluconsäure[5] untersuchten, scheinen, wenn man von der Bildung von Lacton- und Lactolringen absieht, alle Voraussetzungen zu Reaktionen analog der Ascorbinsäure zu enthalten. Sie weisen eine Struktur auf, die zumindest in geringen Mengen die Endiol-(α)-α-carbonyl- bzw. Carboxylgruppierung als Gleichgewichtsform im Sinne der Tautomerie enthalten müßte. Dennoch geben sie weder eine Reaktion mit TR, noch eine polarographische Stufe. Erst bei Behandlung mit Alkali treten diese Eigenschaften in relativ geringem Maße hervor. Bekanntlich bilden sie dann in schlechter Ausbeute l-Ascorbinsäure bzw. d-Araboascorbinsäure. Unsere Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Arbeiten von *Reichstein*[6] und der Patentliteratur, die annehmen, daß die 2-Ketoglyconsäuren einen sehr festen Lactolring besitzen (Formel VIa). Allerdings kann diese Erklärung allein noch nicht befriedigen, da einerseits der Lactolring nicht so fest sein kann — er scheint bei der Mutarotation sehr leicht die Carbonylform zu liefern —, anderseits der Oxybrenztraubensäurealdehyd (XXII), der keinen Lactolring bilden kann, ebenfalls in saurem Medium keine Entfärbung von TR gibt und auch keine polarographische Oxydationsstufe liefert. Zur Erklärung dieser Erscheinungen, daß nämlich Verbindungen, die scheinbar tautomere Formen anderer darstellen (Glucoredukton — Oxybrenztraubensäurealdehyd), dennoch nicht im Gleichgewicht mit diesen Verbindungen stehen und daher auch nicht als solche reagieren



VIa



XXII

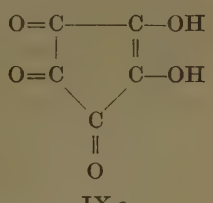
[5] Wir danken der Fa. *Hoffmann-La Roche* für die Überlassung dieser Substanzen und der Isoascorbinsäure.

[6] Übersicht bei: *T. Reichstein* und *V. Demole*, *Barell*-Festschrift (1936).

können, müssen Erklärungen herangezogen werden, die in einer weiteren Mitteilung dargelegt werden sollen.

Jedenfalls aber darf die Gruppierung Dicarbonyl-(α)-α-oxy- nicht mit der Endiol-(α)-α-carbonylgruppe gleichgestellt werden. Ein Übergang kann nur von der Dicarbonyl-(α)-α-oxy-Gruppierung in die Endiol-(α)-α-carbonylgruppe, nicht aber umgekehrt erfolgen.

Einen besonderen Anreiz zur Untersuchung bot uns die Krokonsäure, da über ihre Konstitution bereits diskutiert wurde (Literatur bei *Carpeni*[7]). *Carpeni* ordnete ihr die Formel IX zu, während früher die Formel IXa angenommen wurde. Unsere Untersuchungen ergaben weder eine Oxydierbarkeit mit TR, noch eine Stufe mit dem Polarographen. Wir glauben daher unter Vorwegnahme der Schlußfolgerungen dieser Arbeit annehmen zu können, daß eine Endiol-(α)-α-carbonylgruppe in der Krokonsäure tatsächlich nicht vorliegt, und neigen zu der Ansicht, daß sie ein geschlossenes mesomeres System darstellt, ohne damit aber eine Aussage über die Struktur selbst machen zu wollen. Allerdings sei hier erwähnt, daß uns die Formel *Carpeni*s (IX) nicht sehr verständlich erscheint.



IX a

Die Kojisäure, die ein Endprodukt des Kohlenhydratstoffwechsels verschiedener Aspergillusarten darstellt, wurde von verschiedenen Autoren[8] genau untersucht und für sie die Struktur X angenommen. Sie enthält eine Gruppierung wie die Ascorbinsäure, wobei das von der Carbonylgruppe entferntere Hydroxyl, ätherartig gebunden, den Ringschluß vermittelt, wodurch also die sauerste Funktion des Moleküls blockiert erscheint, wie dies bei den Estern der Ascorbinsäure der Fall ist. Diese geben zwar eine positive Enolreaktion mit Fe^{III}-Salzen, nicht aber die typischen Reduktionsreaktionen der Endiol-(α)-α-carbonyl-Verbindungen. So fanden wir auch, daß die Kojisäure weder TR reduzierte, noch eine polarographische Oxydationsstufe gab. Nach Einwirkung von Säuren oder Alkalien bei gelindem Erhitzen zeigte auch die Kojisäure eine positive TR-Reduktion und eine Stufe an der tropfenden Quecksilberanode. Dieser Effekt ist offenbar auf eine Öffnung des Pyranringes zurückzuführen, wobei die Verbindung XXIII entstehen dürfte, die eine Endiol-(α)-α-carbonyl-Funktion im Molekül enthält.

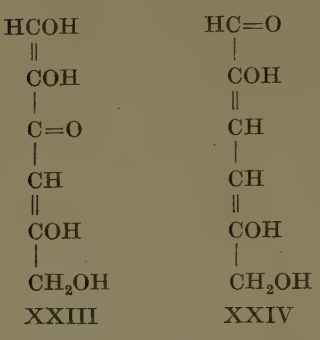
Das Oxymethylfurfurol (XI) stellt einen inneren Äther des Enols einer 1,4-Dicarbonylverbindung (XXIV) dar. Da beide Enole dieser

---

[7] *G. E. Carpeni*, J. Chim. physique **35**, 233 (1938); siehe dort weitere Literatur.

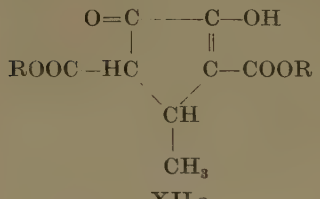
[8] *H. R. V. Arnstein* und *R. Bentley*, Nature (London) **166**, 948 (1950). — *A. J. Kluyver* und *L. H. C. Perquin*, Biochem. Z. **266**, 82 (1948); siehe dort auch weitere Literatur.

Verbindung, die der Dioxymuconsäure ähnlich ist, gebunden sind, erwarteten wir a priori keine positiven Reaktionen. Unsere Erwartungen wurden auch bestätigt. Interessant waren jedoch die Ergebnisse der sauren und alkalischen Behandlung des Oxymethylfurfurols. Es zeigte sich nämlich besonders bei der Alkalibehandlung eine Bildung von reduzierenden Körpern mit allen Eigenschaften, wie sie auch der Ascorbinsäure zukommen. Die Veränderungen im sauren Milieu laufen vermutlich ähnlich ab wie bei der Behandlung von Furfurol[9] und enden in unserem Falle wahrscheinlich mit der Bildung von Oxymethylreduktinsäure. Die alkalischen Umlagerungen wurden von uns noch weiter untersucht und sollen den Gegenstand einer späteren Veröffentlichung bilden.



XXIII XXIV

Der Diäthylester der 4-Methyl-cyclopentandion-(1,2)-dicarbonsäure[10] (XII) war für die Aufklärung der Strukturen, die die *Tillmans*sche Reaktion geben, bzw. eine anodische Stufe im Polarographen liefern, von besonderem Interesse. Seiner Bildung aus Oxalester gemäß sollte der Ester als Diketon vorliegen. Aus Analogiegründen mit anderen α-Diketonen, wie z. B. dem Cyclopentandion, darf man mit größter Sicherheit annehmen, daß wenigstens eine Ketogruppe weitgehend, wenn nicht fast 100%ig in wäßr. Lösung enolisiert vorliegt. Mit Lithiumaluminiumhydrid reagierte der Ester in der Dienolform, wie *E. Höfling* und *W. Schöniger*[11] am hiesigen Institut zeigen konnten. Die Chloraddition, die *Hesse* und *Böckmann*[10] durchführten, zeigte ebenfalls eine enolisierte Ketogruppe an. Wir dürfen also für unsere Untersuchungen eine Struktur entsprechend der Formel XIIa annehmen. Wenn wir außerdem das Molekül vom Gesichtspunkt der Mesomerie betrachten, so ist zu vermuten, daß die Ketogruppen einen stärkeren E-Effekt als die Carboxylgruppen auslösen und es ist daher einleuchtend, daß nicht die Dienolform, sondern die Monoenolform vorherrscht, bei der eine Ketogruppe als Konjugationspartner fungieren kann. Dazu kommt noch, daß der Ester phenolartigen Geruch aufweist, eine positive Enolreaktion mit Fe^{III}-Salzen gibt und sauer reagiert. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

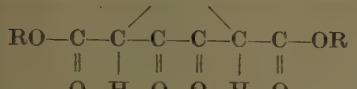


XII a

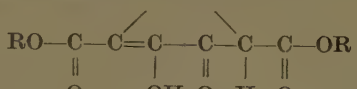
[9] Holl. P. Nr. 61296 (15. VII. 1948); Chem. Abstr. **42**, 7788 h (1948).
[10] *G. Hesse* und *K. W. F. Böckmann*, Liebigs Ann. Chem. **563**, 37 (1949).
[11] *E. Höfling* und *W. Schöninger*, Privatmitt.

liefert er ein Derivat, das sich von der Diketoform ableitet, wie am hiesigen Institut gezeigt wurde[12], womit also seine Reaktionsfähigkeit in dieser Form hervortritt.

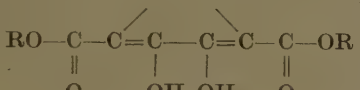
Gegen TR und im Polarographen zeigte er keine Reaktionen. Damit ist festgestellt, daß die folgenden Strukturen indifferent gegen TR sind und auch polarographisch nicht oxydiert werden können:



XXV



XXVI



XXVII

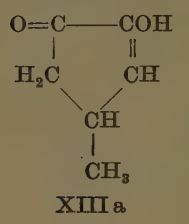
Die Gruppierung XXV, die Diketoform, in der der Ester reagieren kann und die sicher in geringen Konzentrationen in der Lösung des Esters vorkommt, ist a priori als nicht reduzierend anzunehmen, wie dies bei der Diketoadipinsäure der Fall ist. Anders verhält es sich mit der Struktur XXVI. Hier ist sowohl in α-Stellung als auch in β-Stellung zu dem Hydroxyl der Enolgruppe eine Carbonylgruppe. Es geht also daraus hervor, daß diese Gruppierung keine reduzierenden Eigenschaften entwickelt. Das gleiche gilt von der Form XXVII, die als das Dienol des Esters sicher auch in geringen Mengen in der wäßr. Lösung vorkommt, zumal der Ester ja auch in dieser Form reagieren kann. In der Gruppierung finden wir ein Gegenstück zur Dioxymuconsäure mit dem Unterschied, daß eine Verdoppelung einer Enol-(β)-α-carbonyl-Gruppierung, also ein doppelt konjugiertes System vorliegt.

Ähnliche Verhältnisse kann man auch bei dem 4-Methylcyclopentandion-(1,2)[10] erwarten, da diese Verbindung sich von dem Ester durch Decarboxylierung ableitet. Wir fanden daher auch keine positive TR-Reduktion und keine polarographisch-anodische Stufe.

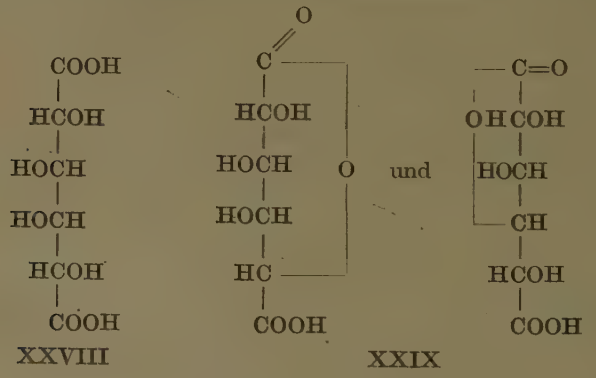
Das Diketon ist ähnlich dem Ester ebenfalls als Mono-enol vorhanden, es riecht phenolartig, reagiert sauer und gibt eine Enolreaktion mit Fe^{III}-Salzen. Hier ist allerdings das Vorhandensein einer Dienolform sehr unwahrscheinlich, da bei Aufrichtung beider Carbonylsauerstoffe auch die induktive Wirkung, die ja dem Wasserstoff in β-Stellung erst die Loslösung von seinem C-Atom erlaubt, fehlen würde. Wir haben also in der Enolform des Diketons (XIIIa) eine halbe Dioxymuconsäuregruppierung vor uns, die allein nicht imstande ist, die TR-Reaktion und eine positive polarographische Reaktion zu geben.

[12] *K. Gassner* und *W. Schöninger*, Privatmitt.

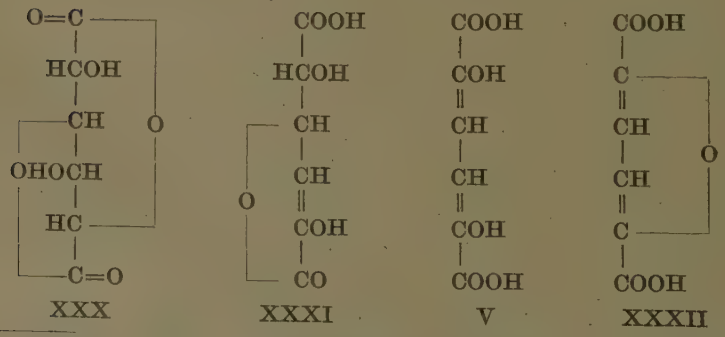
Die Isobrenzschleimsäure (XIV), die sich aus der Schleimsäure durch Erhitzen bildet, wurde als nächster Körper von uns untersucht. Sie weist eine sehr interessante Beziehung zur Dioxymuconsäure auf. Wir glauben ihre Entstehung auf folgende Weise erklären zu können: Beim Erhitzen der Schleimsäure (XXVIII) kommt es zuerst, wie bekannt, zur Bildung der Monolaktone (XXIX) dieser Säure und in weiterem Verlauf sicher auch zur Bildung des Dilaktons (XXX). Dieses lagert sich dann analog der Umlagerung des Dilaktons der Zuckersäure[13] in die Verbindung XXXI um, die sich ihrerseits wieder in die Dioxymuconsäure (V) verwandelt. Daß die Dioxymuconsäure tatsächlich als Zwischenprodukt auftritt, ist auf Grund der reduzierenden Eigenschaften der Brenzprodukte der Schleimsäure gegen TR in saurem Medium wahrscheinlich. Die Dioxymuconsäure als Enol einer 1,4-Diketoverbindung geht sehr leicht unter Ringschluß in die Dehydroschleimsäure (XXXII) über, wobei offensichtlich auf einem Nebenweg die Isobrenzschleimsäure (XIV) nach CO_2-Abspaltung aus der Verbindung XXXIII entsteht, oder indem die Verbindung XXXIV decarboxyliert.



XIII a

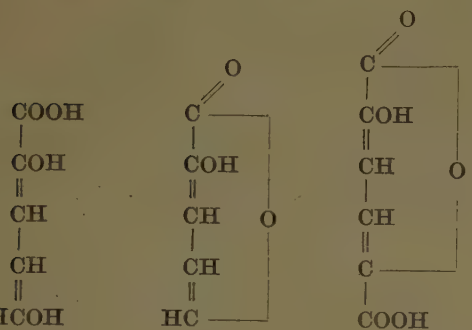


XXVIII XXIX



XXX XXXI V XXXII

[13] *F. Smith* in Advances in Carbohydrate Chemistry, Vol. 2 (1946).



XXXIII XIV XXXIV

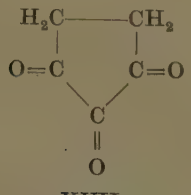
Die Isobrenzschleimsäure ist also eine Verbindung, die durch abnormen Ringschluß aus der Dioxymuconsäure entstanden ist. Sie enthält daher wie diese neben der Carbonylgruppe ein konjungiertes System, das in der α-Stellung zum Carbonyl eine enolische OH-Gruppe trägt, während das Enol-OH in δ-Stellung durch Ausbildung einer Laktonbrücke blockiert ist.

Die Isobrenzschleimsäure gibt nach unseren Untersuchungen keine TR-Reduktion und auch keine polarographische anodische Stufe. Behandelt man jedoch die Verbindung mit Alkali oder Säuren, so tritt eine positive TR-Reduktion im sauren Medium in Erscheinung. Wir glauben diese Eigenschaft ähnlich wie beim Oxymethylfurfurol auf eine Ringöffnung zurückführen zu können, wodurch die Verbindung XXXIII entstehen könnte, die vermutlich reduzierende Eigenschaften besitzt.

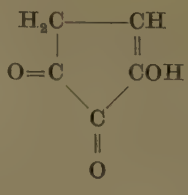
Das Furoin (XV) und das Benzoin (XVI) unterscheiden sich in der Konfiguration von den bisher untersuchten Verbindungen wesentlich. Es liegt bei ihnen eine Ketogruppe vor, zu der sich in α-Stellung eine sek. Alkoholgruppe befindet. Diese Gruppierung wird von 2 Furanringen bzw. Benzolringen flankiert, die beide konjungierte Systeme darstellen. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob diese Systeme imstande sind, den genannten Verbindungen Eigenschaften zu verleihen, wie wir sie von der Ascorbinsäure her kennen. Unsere Untersuchungen ergaben, daß von beiden Substanzen weder TR reduziert wurde, noch eine polarographisch-anodische Stufe auftrat. Es ist also festzustellen, daß auch die Furanringe bzw. Benzolringe keine Stabilisierung einer Endiolgruppe bedingen, auch dann nicht, wenn die Endiolgruppe durch den Einfluß von Alkali gebildet und die Reaktion dann wieder in saurem Medium angestellt wurde. Diese Endiole, die in alkalischem Milieu vorliegen, leiten sich vom Stilben ab und geben in alkalischen Pufferlösungen eine anodische Stufe, die allerdings etwas verschieden von der Ascorbinsäurestufe ist. Auch TR wird in alkalischem Medium rasch entfärbt.

Der Übergang dieser Endiole in die Ketoverbindung erfolgt beim Ansäuern äußerst rasch und ist leicht an der Farbveränderung zu erkennen. Dieser rasche Übergang der nicht stabilisierten Endiole in die entsprechenden Carbonylverbindungen ist für alle Endiole typisch. In diesem Sinne sei auch auf die Endiole der Aldosen und Ketosen verwiesen, die ebenfalls sehr rasch in die entsprechenden Zucker übergehen und über die in einer weiteren Mitteilung berichtet werden soll.

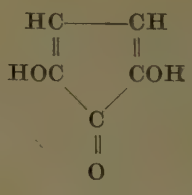
Das vicinale Cyclopentantrion (XVII), das uns allerdings nur als unreines Produkt vorlag — seiner Reinigung stellten sich größte Schwierigkeiten entgegen, weshalb vorläufig darauf verzichtet wurde —, ist eine Verbindung, die in verschiedenen tautomeren Formen denkbar ist (XVII a, b, c, d, e und andere). Es zeigte je nach seiner Darstellung verschiedene Eigenschaften. Wir gewannen es aus dem Cyclopentanondioxim durch Umoximierung mittels Salzsäure und Formaldehyd, wobei der überschüssige Formaldehyd am Ende der Reaktion mit Ammoniak in Hexamethylentetramin übergeführt wurde. Je nach der Dauer der Einwirkung des Ammoniak und seiner Konzentration zeigte die Lösung eine positive oder negative TR-Reaktion, ohne jedoch jemals eine anodisch-polarographische Stufe zu geben. Eine Reduktion des Triketons zur Reduktinsäure mittels H_2S war in allen Fällen möglich (die Reduktinsäure war mit dem Polarographen leicht zu bestimmen). Wir vermuten, daß eine bestimmte Form des Triketons die reduzierende Wirkung gegen TR entfaltet und neigen dazu, die mögliche Form in XVII c zu sehen. Diese Struktur wäre der Dioxymuconsäure sehr verwandt. Ein sicherer Beweis für diese Annahme wird aber nur sehr schwer zu erbringen sein. Jedenfalls soll das 2,3,4-Cyclopentantrion den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.



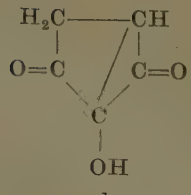
XVII a



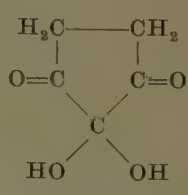
b



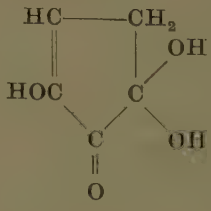
c



d



e



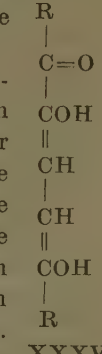
f

Der Acetessigester, den wir zuletzt untersuchten, soll die Reihe der 1,3-Dicarbonylverbindungen ergänzen. Er zeigte im sauren bzw. neutralen Milieu weder eine positive Reaktion mit TR, noch eine polarographisch-anodische Stufe. Der Ester, der in reinem Zustand etwa 7% Enol enthält, kann daher als eine Enol-(β)-α-carbonyl-Verbindung aufgefaßt werden. Wie schon bei dem Cyclopentandion-dicarbonsäure-diäthylester (XII) zeigte es sich, daß diese Gruppierung nicht die Reaktionen der Ascorbinsäure gibt.

Diskussion der Ergebnisse.

Es wurden in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Substanzen, die größtenteils enge Beziehungen zur Zuckergruppe aufweisen, untersucht, die dadurch charakterisiert sind, daß sie in Konjugation zur Carbonylgruppe eine C=C-Doppelbindung besitzen. Mit Hilfe der TR-Reduktion im Verein mit dem Auftreten einer anodischen polarographischen Stufe im sauren Medium konnten wir diese Substanzen in zwei Gruppen einordnen: Die eine Gruppe von Verbindungen, die im sauren Medium entfärben und eine polarographische Stufe geben und die andere, die keine dieser Reaktionen aufweisen.

Die Verbindungen der ersten Gruppe (I bis V) besitzen entweder eine Endiol-(α)-α-carbonyl-Gruppierung[14] (wir wählten diese Bezeichnungsweise nach dem Vorschlag von *Carpeni*[7]), also an der C=C-Gruppe je eine OH-Gruppe oder eine Gruppierung wie in der Dioxymuconsäure (XXXV), wobei aber zu bemerken ist, daß auch diese Gruppierung der Dioxymuconsäure relativ instabil ist und eine Art Zwischenstellung zu den Verbindungen der zweiten Gruppe einnimmt. Diese Verbindungen der ersten Gruppe weisen alle ähnliche reduzierende Eigenschaften im sauren Milieu auf, wie die Ascorbinsäure.



XXXV

Die zweite Gruppe von Verbindungen (VII bis XVIII) umfaßt die Substanzen, die zwar die Carbonylgruppe in Konjugation zur Doppelbindung besitzen, an der Doppelbindung jedoch nur eine oder gar keine freie OH-Gruppe tragen, oder die, wenn sie der Struktur der Dioxymuconsäure nahestehen, ebenfalls eine der OH-Gruppen nicht oder nicht in freier Form aufweisen. Die Verbindungen dieser Gruppe entfalten nur im alkalischen Medium mehr oder minder starke reduzierende Eigenschaften und geben auch keine polarographisch-anodische Stufe im sauren Medium.

Den Eigenschaften der Reduktion von TR im alkalischen Medium kommt nach unseren Untersuchungen eine Reihe verschieden konfigurierter Verbindungen zu, die im neutralen oder sauren Medium keinerlei reduzierende Kräfte entfalten. Der Grund für das

[14] Bei den Reduktonen können die enolischen Hydroxylgruppen vermutlich auch durch prim. Aminogruppen ersetzt werden.

Auftreten der reduzierenden Eigenschaften gegen TR im Alkali ist in der Regel auf die Ausbildung von enolischen Gruppen zurückzuführen. Diese Eigenschaft ist also einer relativ großen Gruppe von Verbindungen eigen, während die Reduktion im Sauren nur einer kleinen Gruppe von Verbindungen mit ganz bestimmter Struktur zuzuordnen ist.

Aus diesen Gründen halten wir es im Gegensatz zu *v. Euler* für günstiger, nur jene Verbindungen als Reduktone zu bezeichnen, auf die die Kriterien unserer ersten Verbindungsgruppe zutreffen, die also ähnliche reduzierende Eigenschaften besitzen wie die Ascorbinsäure.

In diesen Reduktonen ist die Dienolgruppierung sehr stabilisiert und es reagieren diese Körper praktisch nur in dieser Form. Der Grund für diese Stabilität liegt unseres Erachtens unter anderem in der Ausbildung einer sogenannten Wasserstoffbrücke, wie sie *Eistert*[15] für das Glucoredukton angenommen hat. Über dieses Problem wird ausführlicher in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Auf Grund dieser Untersuchungen darf also bei Auftreten der genannten Reaktionen mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß Verbindungen vorliegen, die Reduktone sind. Damit ist aber ein gewisser Rückschluß auf die Konstitution möglich*.

Experimenteller Teil.

Tillmanssche Reaktion.

Das *Tillmanns*sche Reagens (p-Dichlorphenol-Indophenol) wurde in m/1000-Lösung zu den Lösungen der zu untersuchenden Substanzen nach Ansäuern mit Essigsäure zugesetzt und die Entfärbung beobachtet. Alle Reduktone zeigten diese Erscheinung sehr rasch. Auch konnten sie auf diese Weise quantitativ bestimmt werden.

Bei der Untersuchung der Dioxymuconsäure (hergestellt nach *R. Kuhn* und *K. Dury*[16]) waren besondere Versuchsanordnungen notwendig:

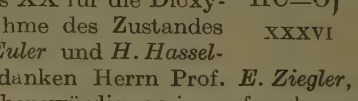
23 mg Diketoadipinsäureester wurden in 10 ccm Wasser geschüttelt, ohne daß es zu einer nennenswerten Lösung kam. Keine Reduktion von TR. 23 mg des Diketoadipinsäureesters wurden mit 9 ccm Wasser versetzt und 1 ccm n/10 NaOH zugesetzt. Die Lösung färbte sich gelb und der gesamte Bodensatz ging in Lösung. Bei Zusatz von Eisessig bis zur sauren

---

[15] *B. Eistert*, Ark. Kem., Mineral. Geol. **2**, 129 (1950).

* *Anmerkungen bei der Korrektur:* Nach Abschluß dieser Arbeit kam uns eine Arbeit von *R. Kuhn* und *K. Dury* [Liebigs Ann. Chem. **571**, 1 (1951)] zur Kenntnis, in der die Autoren die Verbindung XXI durch Oxydation von V herstellten und isolierten.

Unsere Annahme des möglichen Zustandes XX für die Dioxymuconsäure findet eine Parallelein der Annahme des Zustandes XXXVI für das Glucoredukton durch *H. v. Euler* und *H. Hasselquist* [Archiv Kemi **3**, 405 (1951)]. Wir danken Herrn Prof. *E. Ziegler*, Graz, der uns auf diese neueste Arbeit liebenswürdigerweise aufmerksam machte.



XXXVI

[16] Liebigs Ann. Chem. **564**, 32 (1949).

Reaktion trat eine milchige Trübung auf, die offensichtlich von ausgefallenem Dioxymuconsäureester stammte. Die Lösung verbrauchte nun so viel TR, als etwa 40% der Einwaage entsprach, berechnet für den Entzug von H_2.

Polarographische Untersuchung.

Die zu untersuchenden Substanzen wurden in einem mol. Essigsäure-Natriumacetat-Puffer gelöst (pH 4,3), sodaß die Konzentration etwa 0,001 bis 0,01 mol. war (die Dioxymuconsäure mußte auch bei dieser Untersuchung besonders behandelt werden). Diese Lösungen wurden mit einem *Nejedly*-Polarographen untersucht, dessen tropfende Quecksilberelektrode als Anode geschaltet war. Die Pufferlösung diente gleichzeitig als Grundelektrolyt. Bei allen Aufnahmen wurde die gleiche Kapillare mit einer Tropfzeit von 1 Tropfen in 3 Sek. verwendet. Dadurch waren alle Kurven miteinander vergleichbar. Die Galvanometernullinie wurde auf allen Polarogrammen markiert. Bei allen Reduktonen, deren Stufen von dem Potential Null direkt anstiegen, konnte eine Übereinstimmung der Stufenhöhe mit der mittels TR bestimmten Konzentration gefunden werden und die Stufenhöhen waren der Konzentration proportional. Die Stufen der einzelnen Reduktone waren superponierbar und die Stufenhöhen von äquimolaren Lösungen gleich hoch.

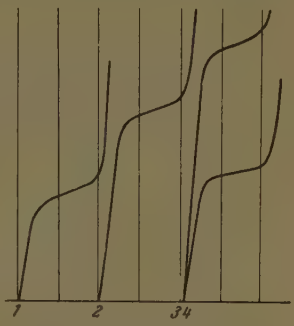


Abb. 1. Polarographische Aufnahmen der Isoascorbinsäure.
Kurve 1: Akku-Spannung 2 Volt, Empfindlichkeit 1/20, 10 ccm Puffer und 0,5 ccm einer 0,0042m Isoascorbinsäurelösung.
Kurve 2: 2 Volt, E = 1/20, 10 ccm Puffer und 1 ccm einer 0,0042m Isoascorbinsäurelösung.
Kurve 3: 2 Volt, E = 1/20, 10 ccm Puffer und 1,5 ccm einer 0,0042m Isoascorbinsäurelösung.
Kurve 4: 2 Volt, E = 1/40, 10 ccm Puffer und 1,5 ccm einer 0,0042m Isoascorbinsäurelösung.

Die Dioxymuconsäure bzw. ihr Diäthylester fiel aus der Reihe der übrigen Reduktone heraus. Eine Superponierung wurde mit anderen Reduktonen nicht versucht. Die Einwaagen wurden 4mal höher gewählt, als bei den anderen Substanzen. Wenn die Aufschwemmung des Dioxymuconsäureesters in warmem Wasser einige Zeit geschüttelt wird, so sind Oxydationsstufen zu erzielen, die in ihrer Höhe etwa einem Fünftel an Ascorbinsäure entsprechen. Wird aber der Dioxymuconsäureester erst in NaOH gelöst, dann neutralisiert und rasch polarographiert, so entspricht die Stufenhöhe etwa 40% an Ascorbinsäure (Verhältnis in Molen ausgedrückt). Wenn die gleiche Lösung nach einiger Zeit nochmals untersucht wird, so findet man eine Stufenhöhe, die nur mehr einem Fünftel an Ascorbinsäure entspricht.

Um die Menge der reduzierenden Substanz (Dioxymucons.) nach dem Ansäuern besser erfassen zu können, wurde von uns die sogenannte Ausschlagsmethode verwendet. Diese besteht darin, daß von Beginn an ein Potential angelegt wird, das dem Mittel der Stufe entspricht. Dieses betrug in unserem Falle 0,1 Volt. Es zeigte sich, daß bei dieser Methode die Abnahme der reduzierenden Substanz sichtbar gemacht werden konnte. Die Kurven 4 und 6 der Abb. 2 zeigen deutlich, daß nach Einschalten des Stromes die Kurve absinkt, bis sie einen bestimmten Wert erreicht hat, und dann die Stufenhöhe für diese Konzentration gleichbleibt. Die Kurven 1 und 2 der gleichen Abbildung zeigen Lösungen mit eingestelltem Lösungsgleichgewicht, während die Kurven 5 und 7 die Abnahme nach dem Ansäuern und eine

geringe Wartezeit im Vergleich zu den sofort aufgenommenen Kurven 4 und 6 darstellen.

Cyclopentantrion. 5 g Cyclopentanon und 7 ccm Isoamylnitrit werden unter Kühlung (Leitungswasser) mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die Zugabe der Säure soll tropfenweise im Laufe von einigen Stdn. erfolgen, da sonst die Reaktion unter großer Wärmeentwicklung plötzlich in Gang kommt und Verharzung eintritt. Nach Zugabe der letzten Salzsäuretropfen oder schon vorher beginnen sich aus der wäßr. Schicht Kristalle abzuscheiden,

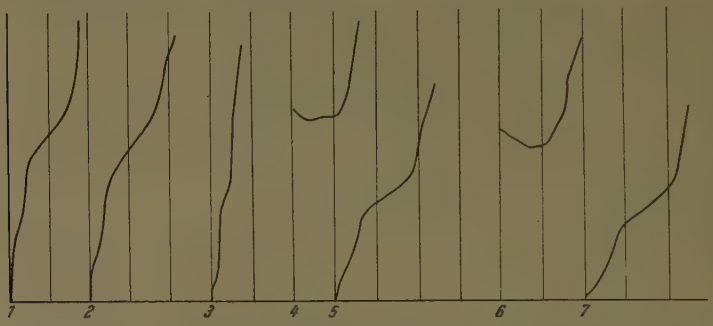


Abb. 2. Polarographische Aufnahme des Dioxymuconsäurediäthylesters.
Kurve 1: Akku-Spannung 2 Volt, Empfindlichkeit 1/20, 5 ccm Puffer und 1 ccm einer 0,01065 m Dioxymuconsäureesterlösung.
Kurve 2: 2 Volt, E. = 1/30, 5 ccm Puffer und 1,5 ccm einer Esterlösung.
Kurve 3: 2 Volt, E = 1/20. 5 ccm Puffer ohne Depolarisator.
Kurve 4: 2 Volt, E. = 1/20, 5 ccm Puffer, 0,5 ccm einer Esterlösung. Angelegte Spannung zu Beginn der Aufnahme 0,1 Volt.
Kurve 5: 2 Volt, E. = 1/20, gleiche Lösung wie bei Kurve 4, aber nach etwa 5 Minuten polarographiert. Angelegte Spannung bei Beginn der Aufnahme 0,0 Volt.
Kurve 6: 2 Volt, E. = 1/40, 5 ccm Puffer, 1 ccm einer 0,01 m Esterlösung. Angelegte Spannung zu Beginn der Aufnahme 0,1 Volt.
Kurve 7: 2 Volt, E. = 1/40, gleiche Lösung wie bei Kurve 6, aber nach der Einstellung des Lösungsgleichgewichtes. Angelegte Spannung bei Beginn der Aufnahme 0,0 Volt.

die aus Cyclopentanondioxim bestehen. Nach einigen Stdn. ist die Kristallisation beendet. Es wird abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert. Vor der weiteren Verwendung müssen die gelben Kristalle peinlichst getrocknet werden, da ihnen hartnäckig Spuren von Isoamylalkohol anhaften. Bei längerem Aufbewahren zerfallen sie zu einem Pulver, das jedoch noch die gleichen Analysenwerte gibt. Schmp. 202° (Z). N-Bestimmung nach *Dumas-Pregl:* richtige Werte für $C_5H_6O_3N_2$. Ausbeute 10 bis 15%. Bei Großansätzen wesentlich schlechter. 1 g des Cyclopentanondioxims wird mit 5 ccm konz. Salzsäure und 13 ccm 40%iger Formaldehydlösung versetzt und bis zur Lösung geschüttelt. Darauf wird nach einstünd. Stehen die Salzsäure mit Ammoniak neutralisiert und Ammoniak im Überschuß zugegeben, wobei als Schutzgas reiner Stickstoff durch die Lösung geleitet wird. Nach etwa 5 Min. wird genau neutralisiert. Diese Lösungen wurden für die Untersuchungen verwendet. Alle darin enthaltenen Nebenprodukte, wie Hexamethylentetramin und Formaldoxim, wurden einzeln auf ihre Wirkung hin untersucht und gefunden, daß sie weder eine Entfärbung des TR geben, noch im Polarographen wirksam sind. Der Nachweis für die Existenz des Cyclopentantrions wurde durch Reduktion mit H_2S, der mehrere Stdn. hindurchgeleitet wurde, und Nachweis der entstandenen Reduktinsäure geführt. Die Ausbeuten an Reduktinsäure, bezogen auf das eingesetzte Dioxim, betrugen meist etwa 40%.

Ein Elektronenleitungseffekt bei 4,4'-Dioxybenzophenon*.

Von

E. Schauenstein und **E. Ziegler.**

Unter experimenteller Mitarbeit von **W. Berndt.**

Aus den Instituten für Theoretische und Physikalische Chemie und für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 27. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

E. Ziegler und *G. Zigeuner*[1, 2] haben in einer Reihe von Veröffentlichungen über die leicht verlaufende Spaltung verschiedener 4,4'-Dioxydiphenylmethane durch Diazoniumsalze berichtet. Nicht völlig analog verläuft diese Reaktion am Phenolphthalein, das unter bestimmten Bedingungen[3] unter Absprengung lediglich eines Phenolkerns in p-Oxyazobenzol und 2-(4'-Oxybenzoyl)-benzoesäure[4] zerfällt. Letztere Verbindung zeigt sich Kupplungsreagenzien gegenüber vollkommen indifferent. Auch an anderen p-Oxyphenylcarbonylverbindungen, wie p-Oxybenzaldehyd, p-Oxybenzophenon, p,p'-Dioxybenzophenon u. a. m., konnte ein völlig negatives Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen beobachtet werden. Diese Erscheinung wurde seinerzeit von *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*[5] mit der Polarisierbarkeit der $\diagdown\!\!\diagup C{=}O \longleftrightarrow \diagdown\!\!\diagup C{-}\overset{(+)}{O}\overset{(-)}{}$-Gruppe erklärt. Die Beseitigung der Carbonylgruppe durch Reduktion[5] oder ihre Maskierung durch Addition[6] schaltet die erwähnten Effekte aus und eine Spaltung, bzw. eine einfache Kernkupplung mittels Diazonium-

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] Mh. Chem. **79**, 42, 89, 358 (1948); **80**, 295 (1949). — Siehe auch *F. Zipplies*, Dissert. Tübingen (1939).

[2] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 363 (1948).

[3] *E. Ziegler* und *H. Toppler*, Scientia pharmac. **19**, 21 (1951).

[4] *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **79**, 371 (1948).

[5] Mh. Chem. **80**, 359 (1949).

[6] *G. Zigeuner*, *E. Ziegler* und *F. Aspan*, Mh. Chem. **81**, 480 (1950).

verbindungen ist dann wieder gegeben. Um diese Erkenntnisse vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkt zu prüfen, wurden die ultravioletten Absorptionsspektren des undissoziierten und phenolisch-

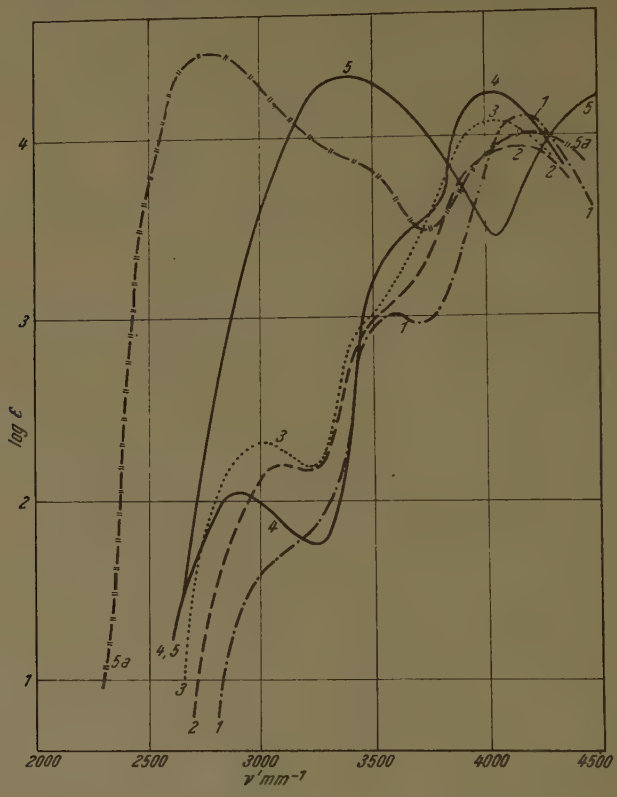
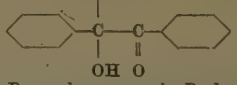


Abb. 1.

Kurve 1: Acetophenon
Kurve 2: Desoxybenzoin
} nach *Ley* u. *Wingchen*[7].

Kurve 3:  nach *Schauenstein*[8].

Kurve 4: Benzophenon, nach *Backenköhler* u. *Rosenberg*[9].
Kurve 5: 4,4'-Dioxybenzophenon in Äthanol-HCl, pH 2.
Kurve 5 a: 4,4'-Dioxybenzophenon in Äthanol-NaOH, pH 13.

dissoziierten p,p'-Dioxybenzophenons gemessen. Zum besseren Verständnis der Spektren wollen wir zunächst die Absorption des zum Benzolkern konjugiert stehenden Karbonylchromophors betrachten, wie sie in den Kurven 1, 2, 3 und 4 der Abb. 1 dargestellt ist. Allen derartigen Verbindungen gemeinsam und für sie charakteristisch ist vor allem das deutliche Maximum im Gebiet von etwa 3000 mm^{-1}, das sicher

der C=O-Gruppe angehört und dementsprechend auch bekanntlich bei den betreffenden Oximen nicht mehr zu beobachten ist. Die Bande ist infolge des Konjugationseffektes im Vergleich zur Absorptionslage der isolierten C=O-Gruppe (3300 bis 3600 ν') erwartungsgemäß bathochrom verschoben.

Deutlich hiervon abgesetzt tritt bei den Substanzen 1 bis 4 ein wesentlich intensiveres Maximum bei 3500 und ein weiteres noch intensiveres bei zirka 4000 ν' auf, die beide auf den aromatischen Ring zurückzuführen sind[10].

Demgegenüber zeigt die Kurve 5 der Abb. 1, daß die Einführung der beiden paraständigen Hydroxyle eine tiefgreifende Veränderung in den Elektronenübergängen des Moleküls bewirkt. Sie besteht vor allem in einer Verschmelzung des C=O-Maximums und des langwelligeren der beiden aromatischen Maxima zu einer einzigen Bande von besonderer Breite und Intensität, während das Maximum bei zirka 4000 ν' nicht mehr vorhanden ist.

Dieser interessante Effekt ist wohl nur so plausibel zu deuten, daß bei Einführung der Hydroxylgruppen in para-Stellung ein getrennter Übergang der π-Elektronen von Benzolkern und Carbonylgruppe nicht mehr möglich ist, sondern daß beide Elektronensysteme als einheitlicher Resonator einen gemeinsamen Übergang von besonderer Übergangswahrscheinlichkeit zeigen.

Die Wellenzahl (3360 ν') dieses gemeinsamen Überganges wird zwar durch das ursprüngliche erste aromatische Maximum dominierend beeinflußt, liegt aber durch die Verschmelzung so weit rotverschoben, daß man daraus auf eine merkliche Lockerung der aromatischen π-Bindungen schließen darf.

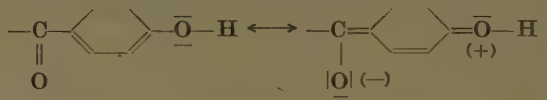
Das Verhalten von OH-substituierten Benzolringen[11, 12, 13] läßt ferner erwarten, daß auch das 4,4'-Dioxybenzophenon infolge der Dissoziationsfähigkeit der phenolischen OH-Gruppen eine deutlich vom pH abhängige Ultraviolettabsorption aufweisen muß. Dies trifft, wie die Kurve 5a

---

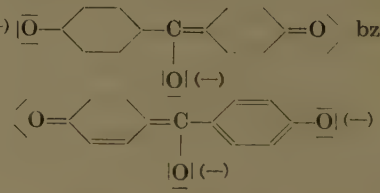
[7] *H. Ley* und *H. Wingchen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 501 (1934).
[8] *E. Schauenstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 19 (1944).
[9] *F. Backenköhler* und *A. Rosenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2617 (1926).
[10] *M. Pestemer* und *E. Mayer-Pietsch*, Mh. Chem. **70**, 104 (1937).
[11] *M. Pestemer* und *H. Flaschka*, Mh. Chem. **71**, 325 (1938).
[12] a) *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, J. Polymer. Sci. **5**, 145 (1950). b) *E. R. Holiday*, Biochemic. J. **30**, 1803 (1936).
[13] *A. Saint-Maxen* und *E. Dureuil*, C. R. Acad. Sci. Paris **197**, 1411 (1933).

der Abb. 1 zeigt, auch tatsächlich in vollem Umfange zu: Das Absorptionsmaximum rückt nun beträchtlich nach längeren Wellen, was in der Mesomerie des Phenolations begründet ist, die beim Ion sicher wesentlich stärker ausgeprägt ist als beim undissoziierten Molekül. Dies kommt auch in der vergrößerten Übergangswahrscheinlichkeit zum Ausdruck, die um etwa das 1,3fache zugenommen hat. Das Hauptmaximum liegt bereits im Gebiet der langwelligsten C=O-Absorption, ein Effekt, der an den unter Fußnoten 11 bis 13 zitierten Substanzen ebenso beobachtet wurde, wie etwa bei der Endiolgruppe der Ascorbinsäure[14].

Von weiterem Interesse ist es, daß auch im Spektrum des Phenolations des 4,4′-Dioxybenzophenons eine deutliche Inflexion im Gebiet von 3400 ν' bestehen bleibt. Das heißt, daß auch hier der dem undissoziierten Molekül entsprechende Elektronenübergang noch möglich ist, bzw., daß auch im Phenolation noch das System



vorhanden sein muß. Dies wird auch verständlich, wenn man bedenkt, daß zur Aufrichtung der C=O-Bindung nur das Heranbringen eines einzigen überzähligen Elektrons an den Sauerstoff notwendig ist, womit auch bereits die Bedingung festgelegt erscheint, daß auch im dissoziierten Stadium nur *einer* der beiden Oxyphenylreste in der „chinoliden" Form vorliegt, während der andere dadurch in der benzoiden Form gewissermaßen fixiert ist:



Dafür spricht auch die Tatsache, daß im Spektrum des Phenolations auch das zweite aromatische Maximum bei 4000 ν' wieder auftritt.

Die präparativen und spektralen Befunde lassen sich somit dahingehend zusammenfassen, daß die Einführung der paraständigen, polaren Substituenten, nämlich der OH-Gruppen, die Aufrichtungstendenz der in Konjugation mit den aromatischen Kernen stehenden Carbonylgruppe offensichtlich stark begünstigt. Es tritt ein intramolekularer Elektronenleitungseffekt auf, der bewirkt, daß die π-Elektronen der Carbonylgruppe

[14] *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **79**, 494 (1948).

und des aromatischen Kernes ein gemeinsames Resonanzsystem bilden. Im undissoziierten Molekül wirkt sich das so aus, daß man weder von einem ausgeprägten Carbonyl- noch aromatischen Zustand sprechen kann.

Im Phenolation kommen hingegen das benzoide und chinolide Extrem deutlicher zum Ausdruck: Einerseits auf Grund der Inflexion bei 3500 ν' und des Maximums bei 4000 ν', anderseits auf Grund der bereits im typischen Chinongebiet liegenden Hauptbande. Der Carbonylcharakter tritt weder im dissoziierten noch im undissoziierten Zustand auf.

In Fortführung dieser Untersuchungen ist geplant, die phenolische Dissoziationskurve auf optischem Wege zu ermitteln.

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehydharzen*.

XXV. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin IX.

Von

G. Zigeuner und **Th. Völker.**

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger** und **M. Sobotka.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 29. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In einer Reihe von Arbeiten hat *A. Zinke*[1–6] mit verschiedenen Mitarbeitern den Chemismus der Phenol-Hexa-Härtung untersucht und damit weitgehende Klarheit in den Verlauf der Grundreaktionen dieses Teiles der Phenolharzchemie gebracht. Die von *Zinke* zuerst an Modellen durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß als erste Hauptstufe der Hexahärtung eine Verknüpfung der Phenolkerne in der Hauptsache durch Dimethylenaminbrücken erfolgt. So entsteht beim Verschmelzen des 2,4-Dimethylphenols mit Hexa[2] das 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldibenzylamin (I). Analog verhält sich das 2,4-Dichlorphenol[3]. Die Umsetzung von o,o′-direaktiven Phenolen (3,4-Xylenol, p-tert. Butylphenol) führt zu kettenförmigen Verbindungen, in welchen die Phenolbausteine durch Dimethylenaminbrücken verknüpft sind. Hingegen bildet sich bei Reaktion des p-reaktiven 2,6-Dimethylphenols mit Hexa lediglich das entsprechende Tribenzylamin[5].

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *A. Zinke* und *F. Hanus*, Mh. Chem. **78**, 311 (1947).

[2] *A. Zinke* und *St. Pucher*, Mh. Chem. **79**, 26 (1948).

[3] *A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiß* und *W. Schaden*, Mh. Chem. **81**, 99 (1950).

[4] *A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiß* und *W. Leupold-Löwenthal*, Mh. Chem. **81** 1098 (1950).

[5] *A. Zinke, G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 160 (1949).

[6] *A. Zinke, G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 148 (1949).

Als weitere Grundreaktion der Phenolhexahärtung erkannte *Zinke*[1, 2, 3] die Krackung von Methylenaminbrücken durch Phenole, welche unter Freiwerden von Ammoniak und Diphenylmethanbildung verläuft. So konnte bei Erhitzen des 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-dibenzylamins (I) mit 2,4-Xylenol das 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan[2], bei Umsetzung des 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetrachlor-dibenzylamins mit 2,4-Dichlorphenol das 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetrachlor-diphenylmethan und beim Verschmelzen der aus 3,4-Xylenol mit Hexa gewonnenen Mehrkernverbindung mit 3,4-Dimethylphenol sowohl das entsprechende Diphenylmethan als auch eine Dreikernverbindung isoliert werden, in welcher die Verknüpfung der Phenolkerne durch Methylenbrücken erfolgt[4, 6].

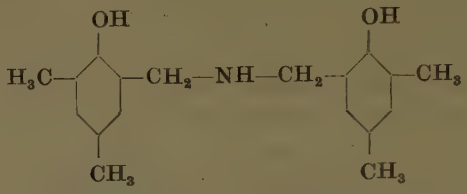
Den Beweis seiner Ansicht über die Krackung von Methylenaminbrücken durch das anwesende Phenol beim Verschmelzen von Dioxydibenzylaminen mit Phenolen erbrachte *Zinke*[3] auf folgende Weise: Das 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-dibenzylamin (I) wurde mit 2,4-Dichlorphenol gekrackt und ergab als Reaktionsprodukt das 2,2′-Dioxy-3,5-dimethyl-3′,5′-dichlor-diphenylmethan, das 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetrachlor-dibenzylamin wurde mit 2,4-Dimethylphenol umgesetzt und ergab als Reaktionsprodukt ebenfalls das 2,2′-Dioxy-3,5-dimethyl-3′,5′-dichlor-diphenylmethan. In beiden Fällen kann das erwähnte gemischte Diphenylmethan nicht durch intramolekulare Veränderung der Dibenzylamine, sondern nur durch Krackung der Methylenaminbrücken durch das anwesende Phenol entstanden sein.

Bei Härtung von Phenolen mit Hexa bei höheren Temperaturen treten noch andere Reaktionen auf, welche von *Zinke*[2, 3, 4] jedoch als Nebenerscheinungen aufgefaßt werden. Eine von ihnen ist die Bildung von Azomethinen, deren Auftreten für die tiefgehende Färbung der bei höheren Temperaturen gewonnenen Phenol-Hexa-Kondensate verantwortlich zu machen ist. Die erwähnten *Schiff*schen Basen wurden von *Zinke*[3, 4] durch Hydrolyse mit Säuren und Isolierung der hierbei entstandenen o-Oxybenzaldehyde nachgewiesen.

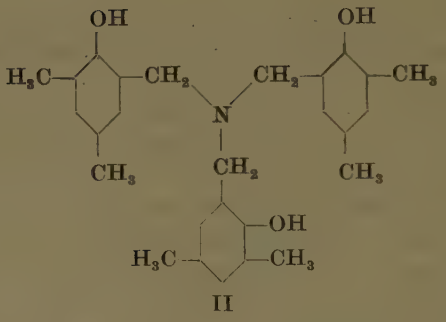
Im Verlaufe ihrer Mitarbeit an den Problemen *Zinke*s stellten *G. Zigeuner* und *W. Schaden*[7] fest, daß bei Härtung des 2,4-Dimethylphenols mit Hexa bei Verwendung eines größeren Phenolüberschusses neben dem schon von *A. Zinke*[2] beobachteten Dibenzylamin I auch das entsprechende Tribenzylamin II gebildet wird. Weiter konnten die genannten Autoren das Entstehen des Tribenzylamins II beim Verschmelzen des 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-dibenzylamins (I) mit 2,4-Dimethylphenol bei relativ tiefen Temperaturen nachweisen. Eine analoge Beobachtung machte *K. Hultzsch*[8].

[7] *G. Zigeuner* und *W. Schaden*, Mh. Chem. **81**, 1017 (1950).
[8] *K. Hultzsch*, Chem. Ber. **82**, 24 (1949).

Mit Zustimmung *Zinkes*, dem die Autoren[7] für sein großzügiges Ent gegenkommen zu großem Dank verpflichtet sind, wurde die Umwandlung des Dibenzylamins I in das Tribenzylamin II näher untersucht und



I



II

folgendes experimentelles Material erbracht: Bei Verschmelzen der Dimethylenaminverbindung I mit 2,4-Xylenol, 2,5-Xylenol, 3,5-Xylenol und Phenol kann in jedem Fall als Reaktionsprodukt das Tribenzylamin II isoliert werden. Hingegen bleibt das Dibenzylamin I beim Erhitzen mit 2,6-Dimethylphenol, Mesitol und Phenylazetat bei Härtungstemperaturen bis 150° unverändert.

Die Umwandlung des Dibenzylamins I in das Tribenzylamin II beim Verschmelzen mit o-reaktiven Phenolen ist nach *G. Zigeuner* und *W. Schaden*[7] als intermolekulare Krackung der Dimethylenaminmoleküle aufzufassen und beruht auf einer katalytischen Wirkung der genannten Phenole. Diese ist durch die besonderen konstitutionellen Bedingungen in den o-reaktiven Phenolen bedingt und auf das Zusammenwirken der reaktiven o-Stellen mit dem phenolischen Hydroxyl zurückzuführen. Der hierdurch auftretende Koppelungseffekt dürfte bei Umsetzung von o-reaktiven Phenolen mit dem Dioxydibenzylamin I unter Aufhebung der stabilisierenden H-Brücken desselben eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit der Dimethylenaminverbindung I und somit ihre Umwandlung zum Tribenzylamin II hervorrufen. Als Beweis für diese Ansicht wird die Reaktionsträgheit des Dibenzylamins I bei Umsetzung mit 2,6-Dimethylphenol, Mesitol und Phenylazetat angesehen.

Im Gegensatz zu *Hultzsch*[8], der neben der erwähnten indirekten Bildung von Tribenzylaminen aus Dibenzylaminen auch ein direktes Entstehen der tertiären Basen bei der Phenol-Hexa-Härtung durch Aufspaltung des Hexa in dreifach reaktive Ionen und Reaktion derselben mit Phenolen zu Tribenzylaminen für möglich hält, betonen die genannten Autoren[7], daß nach den Untersuchungen *Zinkes*[2, 3, 4]) (am Beispiel des 2,4-Xylenols, 2,4-Dichlorphenols, p-tert. Butylphenols und 3,4-Xylenols), sowie denen von *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*[9] (am Beispiel des 2,5-Xylenols, 3,5-Xylenols und o-Kresols) bei Umsetzung der genannten Phenole mit Hexa primär nur Dioxydibenzylamine entstehen. Die Aufspaltung des Hexa bei Reaktion desselben mit Phenolen soll nach *G. Zigeuner* und *W. Schaden* durch den zuerst in das Hexagerüst eintretenden Phenolkern bestimmt werden und in „gerichteten Bahnen" verlaufen, welche ausschließlich zu Dioxydibenzylaminen führen. Die Weiterreaktion der letzteren wird je nach den gegebenen Umständen verschiedenartig erfolgen und nur unter hierfür günstigen Bedingungen Tribenzylamine ergeben.

Das alleinige Auftreten eines Tribenzylamins bei Härtung des 2,6-Dimethylphenols mit Hexa[5] ist nach *G. Zigeuner* und *W. Schaden*[7] durch das Fehlen von stabilisierenden H-Brücken in dem primär auftretenden p,p'-Dioxydibenzylamin bedingt, welches bei den eingehaltenen Reaktionstemperaturen sogleich zum entsprechenden Tribenzylamin weiterreagieren soll.

Diese Annahme von *G. Zigeuner* und *W. Schaden*[7], welche das primäre Auftreten von Dioxydibenzylaminen bei Härtung von Phenolen mit Hexa als erste Hauptstufe des Härtungsvorganges und die Weiterreaktion derselben unter dem Einfluß der Phenole bzw. des Hexa als zweite Hauptstufe auffaßt, sollte durch weitere Untersuchungen an Dioxydibenzylaminen erhärtet werden.

Während sich nun das Verhalten von o,o'-Dioxydibenzylaminen mit zu den phenolischen Hydroxylen p-ständigen reaktiven Kernstellen (z. B. 2,2'-Dioxy-3,6,3',6'-tetramethyldibenzylamin) gegenüber reaktiven Phenolen weit komplizierter darstellt, als ursprünglich angenommen wurde[9], und zur Aufstellung von endgültigen Aussagen noch einer Reihe von Experimenten bedarf, konnten die Reaktionen von o,o'-Dioxydibenzylaminen mit zu den phenolischen Hydroxylen o-ständigen reaktiven Kernstellen bei Umsetzung mit reaktiven Phenolen als verhältnismäßig einfach erkannt und aufgeklärt werden.

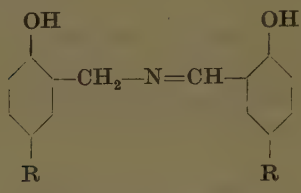
Das als Modell verwendete 2,2'-Dioxy-5,5'-di-tert.-butyl-dibenzylamin (IV) wurde durch Reduktion des von *A. Zinke* und *F. Stückler*[10]

---

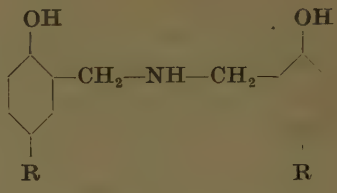
[9] *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*, Mh. Chem. **81**, 952 (1950).

[10] *A. Zinke* und *F. Stückler*, unveröffentlicht.

gewonnenen Azomethins III mit Natriumamalgam dargestellt und zeigt die für o,o'-Dioxydibenzylamine charakteristische dunkelrote Eisenchloridreaktion.

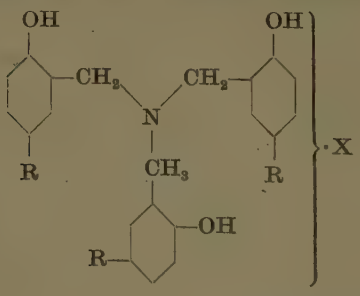


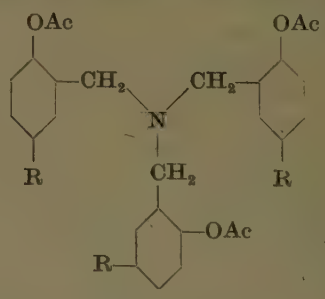
III $R = -C(CH_3)_3$



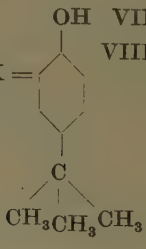
IV $R = -C(CH_3)_3$

Bei Umsetzung des Dibenzylamins IV mit tert. Butylphenol trat bereits bei 80° Ammoniakentwicklung auf. Das nach weiterem 2stündigem Erhitzen auf 95 bis 100° erhaltene Harz ergab bei der Aufarbeitung ein Kristallisat, welches den Analysenergebnissen und dem Resultat der Molekulargewichtsbestimmung nach aus 4 Phenolkernen zusammengesetzt sein mußte. Tatsächlich erwies sich die genannte Verbindung als ein Addukt V, bestehend aus einem Molekül Tribenzylamin VII und einem Molekül p-tert.-Butylphenol. Die Spaltung des Adduktes V in seine Komponenten gelang durch Erhitzen der Additionsverbindung V mit alkohol. Salzsäure, wobei sich nach dem Abkühlen das Hydrochlorid des Tribenzylamins VII abschied. Das p-tert. Butylphenol konnte im Wasserdampfdestillat nachgewiesen werden. Umgekehrt läßt sich das Tribenzylamin VII durch Verschmelzen mit p-tert. Butylphenol glatt



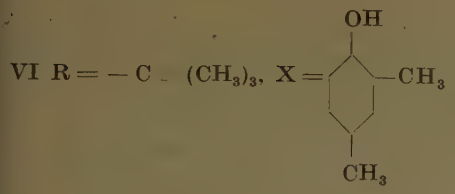


V $R = -C(CH_3)_3$, $X =$



VII $R = -C(CH_3)_3$, $Ac = H$

VIII $R = -C(CH_3)_3$, $Ac = -CO-CH_3$



VI $R = -C-(CH_3)_3$, X =

in das Addukt V überführen. Die Umsetzung des Dibenzylamins IV mit 2,4-Xylenol bei 120° führte zum Additionsprodukt VI, welches durch Kochen mit alkohol. Salzsäure gleichfalls in seine Komponenten spaltbar ist. Auch die Rückverwandlung der beiden Komponenten in das Addukt VI gelang in der eben angegebenen Weise. Hingegen ist es nicht möglich, durch Zusammenschmelzen des Tribenzylamins VII mit 2,6-Dimethylphenol zu einem analogen Addukt zu gelangen. Hier wurde das Tribenzylamin VII bei Schmelztemperaturen bis 130° unverändert zurückgewonnen.

Das Tribenzylamin VII wird durch Azetylierung mit Essigsäureanhydrid in das Triazetat VIII überführt, welches durch alkohol. Kalilauge leicht ins Ausgangsmaterial VII verwandelt wird. Nach *G. Zigeuner, W. Schaden* und *O. Gabriel*[11] ist dieses Verhalten für o,o′,o″-Trioxytribenzylamine charakteristisch, womit die Tribenzylaminstruktur der Verbindung VII als erwiesen gelten kann.

Während die Einwirkung von p-tert. Butylphenol und 2,4-Xylenol auf das Dibenzylamin IV bereits bei 100 bzw. 120° unter NH_3-Entwicklung und Tribenzylaminbildung abläuft, wurde bei Verschmelzen des Dibenzylamins IV mit 2,6-Xylenol der Beginn der NH_3-Entwicklung erst bei 140° festgestellt. Bei zwei verschiedenen, bei 140 bzw. 147° Badtemp. durchgeführten Ansätzen konnte nach Wasserdampfdestillation der erhaltenen harzartigen Kondensate in den Destillaten jeweils p-tert. Butylphenol nachgewiesen und aus dem Rückstand das 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan X isoliert werden.

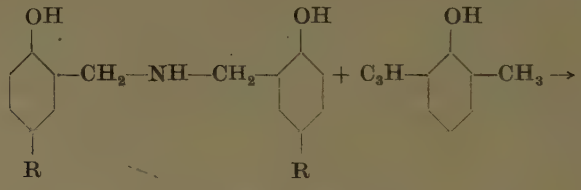
Durch Erhitzen mit Phenylazetat bis 160° wurde das Dibenzylamin IV nicht angegriffen und konnte unverändert zurückerhalten werden. Die Umsetzung des Dibenzylamins IV mit Hexa führt zu einem amorphen Produkt mit einem Molekulargewicht von 619. Die alkohol. Lösung dieser Verbindung wird auf Zusatz von neutralem $FeCl_3$ tiefrot gefärbt. Gleichfalls zu höheren amorphen Produkten führt die Reaktion des Hexa mit dem Tribenzylaminaddukt V bei Härtungstemperaturen von 110 bis 120°. Die Lösung der hier erhaltenen Verbindungen färbt sich auf Zusatz von neutralem $FeCl_3$ braunrot.

Im Gegensatz zur Härtung des sehr reaktionsfähigen 3,5-Xylenols[9]

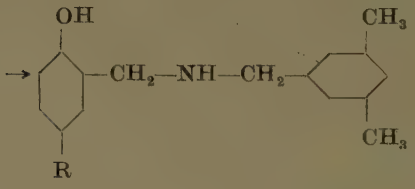
[11] *G. Zigeuner, W. Schaden* und *O. Gabriel*, Mh. Chem. 81, 1108 (1950).

und des o-Kresols[12] mit Hexa bei Temperaturen unter 100°, wobei die entsprechenden o,o'-Dioxydibenzylamine als Hauptprodukte der Reaktion isolierbar sind, ist dies bei Härtung des p-tert. Butylphenols mit Hexa bei denselben Temperaturen nicht möglich. Die Reaktion führt hier zu dem schon früher beschriebenen Tribenzylamin-p-tert.-butylphenol-addukt V[13]. Auf den scheinbaren Widerspruch dieses Ergebnisses mit den Befunden *A. Zinkes*[4] sowie den Anschauungen von *G. Zigeuner* und *W. Schaden*[7] soll im Verlaufe der folgenden Diskussion zurückgekommen werden.

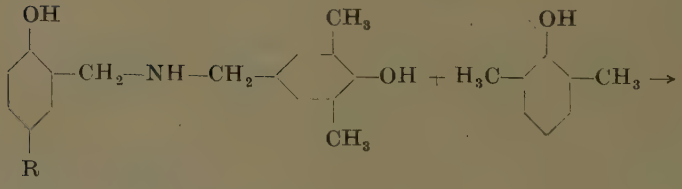
Das eben dargelegte experimentelle Material bezüglich der Einwirkung von Phenolen auf das Dioxydibenzylamin IV bestätigt die bereits von *G. Zigeuner* und *W. Schaden*[7] gemachten Aussagen über die reaktionsbeschleunigende Wirkung von o-reaktiven Phenolen auf o,o'-Dioxydibenzylamine, wobei noch zu beachten ist, daß die Umsetzung des Dibenzylamins IV mit bis-o-reaktiven Phenolen schon bei Temperaturen unter 100° unter Tribenzylaminbildung erfolgt, während das



VI R = — C $(CH_3)_3$



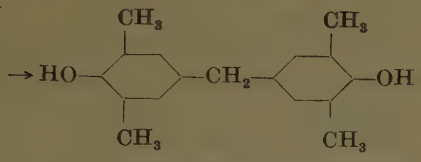
IX R = — C = $(CH_3)_3$



[12] Eigene Untersuchungen, unveröffentlicht.

[13] Die in der XXIII. kurzen Mitteilung [Mh. Chem. 81, 952 (1951)] angeführte Anmerkung 2 entspricht nicht den Tatsachen und wird durch die obige Angabe richtiggestellt. Ebenso Anmerkung 13 in Mh. Chem. 81, 1022 (1951).

IX



X

mono-o-reaktive 2,4-Xylenol erst bei 120° die Umwandlung des Dibenzylamins in das Tribenzylaminaddukt VI bewirkt.

Prinzipiell anderer Art als die Einwirkung von o-reaktiven Phenolen ist jene des p-reaktiven 2,6-Xylenols auf das Dibenzylamin IV. Als Primärstufe der Reaktion ist hier die Verdrängung eines p-tert. Butylphenolkernes des Dibenzylamins IV durch das 2,6-Xylenol und die Ausbildung eines gemischten Dibenzylamins IX anzunehmen, welches dann in der von *A. Zinke*[2, 3] diskutierten Weise durch weiteres 2,6-Dimethylphenol zum Diphenylmethan X gekrackt wird[14]. Für diese Art des Reaktionsverlaufes spricht die Tatsache, daß *G. Zigeuner* und *O. Gabriel* bei Härtung des 2,2′-Dioxy-3,6,3′,6′-tetramethyl-dibenzylamins mit 2,5-Xylenol das 2,4′-Dioxy-3,6,3′,6′-tetramethyl-dibenzylamin isolieren konnten, welches ebenfalls durch Verdrängung eines Xylenolrestes aus dem genannten o,o′-Dioxy-dibenzylamin durch die p-Stelle eines in Reaktion getretenen 2,5-Xylenolkernes entstanden sein muß.

Dieses unterschiedliche Verhalten von o- und p-reaktiven Phenolen bei ihrer Einwirkung auf o,o′-Dioxydibenzylamine wurde schon von *G. Zigeuner* und *W. Schaden*[7] wenigstens teilweise beobachtet. Bei den von ihnen eingehaltenen Reaktionstemperaturen (bis 150°) konnte jedoch bei Umsetzung des Dibenzylamins I mit 2,6-Xylenol noch keine Reaktion festgestellt werden. Aus diesem Grund nahmen die beiden Autoren[7] an, daß der in o-reaktiven Phenolen vorhandene Koppelungseffekt in p-reaktiven Phenolen nur geschwächt auftrete. Nach unseren Ergebnissen muß diese Ansicht korrigiert und folgendes festgestellt werden: o- bzw. p-reaktive Phenole sind bezüglich ihres Einwirkens auf o,o′-Dioxydibenzylamine als gänzlich divergente Individuen aufzufassen. Der Unterschied ihrer Reaktivität liegt in dem durch die räumliche Lage verursachten, nicht näher definierbaren Zusammenwirken von o-Stelle und phenolischem Hydroxyl in o-reaktiven Phenolen begründet, welches bei p-reaktiven Phenolen infolge der räumlichen Entfernung des phenolischen Hydroxyls und der p-Stelle nicht aufscheint. Die hierdurch hervor-

[14] Daß dieser Kernverdrängung aus dem Dibenzylamin IV keine Tribenzylaminbildung vorangegangen sein kann, zeigt die Tatsache, daß bei Umsetzung des Tribenzylamins VII mit 2,6-Dimethylphenol bei Temp. bis 150° keine Kernverdrängung zu beobachten war.

gerufenen Effekte sind auch für die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit von o- und p-Stellen in o,p-reaktiven Phenolen bei Umsetzung derselben mit Hexa (bzw. Formaldehyd und Aminen) verantwortlich und bedingen eine deutlich bevorzugte Reaktivität der o-Stellen der genannten Phenole bei Reaktion der letzteren mit Aminomethylenen. So isolierte *T. Shono*[15] bei Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd und Ammoniak das 2,2'-Dioxydibenzylamin. Nach *J. Decombe*[16] führt die Umsetzung von Phenol mit Formaldehyd und Dimethylamin primär zum 2-Dimethylaminomethylphenol. *J. Duff*[17] entwickelte zur Synthese von o-Oxybenzaldehyden ein Verfahren, wobei er die Phenole mit Hexa in einem Glycerin-Borsäure-Gemisch auf 170° erhitzt und durch Behandeln des Reaktionsgemisches mit Schwefelsäure die Phenolaldehyde erhält. Auch hier verläuft die Reaktion über die entsprechenden o,o'-Dioxydibenzylamine, welche dann zu Azomethinen dehydriert und anschließend durch die Mineralsäure zu den o-Oxybenzaldehyden verseift werden. Nach den Befunden von *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*[9] bilden sich bei Umsetzung von 2,5- und 3,5-Xylenol mit Hexamethylentetramin zuerst die entsprechenden o,o'-Dioxydibenzylamine. Eigene noch unveröffentlichte Untersuchungen haben einen analogen Reaktionsablauf bei Härtung des o-Kresols mit Hexa festgestellt.

Diese deutliche Bevorzugung der o-Stellen in o,p-reaktiven Phenolen bei Reaktion derselben mit Methylenaminen sowie das unterschiedliche Verhalten von o- und p-reaktiven Phenolen in bezug auf ihr Einwirken auf o,o'-Dioxydibenzylamine sind für den Verlauf der Phenol-Hexa-Härtung von größter Wichtigkeit, erschweren jedoch die Aufklärung der Umsetzung von o,p-reaktiven Phenolen mit Hexa bedeutend. Auch das divergierende Verhalten von o,o'-Dioxydibenzylaminen mit zu den phenolischen Hydroxyl o-ständigen reaktiven Kernstellen einerseits, von o,o'-Dioxydibenzylaminen mit zu den phenolischen Hydroxylen p-ständigen reaktiven Kernstellen anderseits gegenüber Phenolen bzw. Hexa zeigt, daß bei Weiterreaktion der bei Härtung von Phenol, m-Kresol und 3,5-Xylenol mit Hexa entstehenden o,o'-Dioxydibenzylamine[18] keinesfalls mit leicht überblickbaren einheitlichen Vorgängen zu rechnen ist. Für die erwähnte Ansicht spricht, daß das 2,2'-Dioxy-5,5'-di-tert.-butyldibenzylamin IV durch o-reaktive Phenole in das Tribenzylaminaddukt V überführt[19], während das 2,2'-Dioxy-3,6,3',6'-tetramethyl-

---

[15] Chem. Zbl. **1929 II**, 1534.
[16] Chem. Zbl. **1933 II**, 3188.
[17] Chem. Zbl. **1942 II**, 1000.
[18] Diese weisen zu den phenolischen Hydroxylen sowohl o-ständige als auch p-ständige reaktive Kernstellen auf.
[19] Hervorzuheben ist die Tatsache, daß trotz Vorhandensein von 2 in o-Stellung zu den phenolischen Hydroxylen befindlichen reaktiven Kern-

dibenzylamin unter Bildung einer Reihe nicht näher definierbarer Substanzen verändert wird[20]. Weiters ergibt das Dibenzylamin IV beim Erhitzen mit Hexa infolge Reaktion seiner reaktiven Kernstellen mit dem letzteren höhermolekulare Produkte mit Dimethylenamincharakter, während das 2,2′-Dioxy-3,6,3′,6′-tetramethyldibenzylamin durch Hexa selbst bei Temperaturen bis 180° nicht angegriffen wird[21].

Für die Reaktion von o,o′-bis-reaktiven Phenolen mit Hexa ergibt sich auf Grund des bisher bekannten Tatsachenmaterials folgendes Bild: Bei Härtungstemperaturen unter 100° werden die primär ausgebildeten Dioxydibenzylamine durch katalytische Wirkung des anwesenden o,o′-direaktiven Phenols in Tribenzylamine umgewandelt. Hierfür spricht, daß das von uns auf anderem Wege gewonnene Dioxydibenzylamin IV bereits bei Temperaturen von 95 bis 100° durch p-tert.-Butylphenol glatt in das Tribenzylaminaddukt V überführbar ist. Nachdem beide Aminomethylenverbindungen IV und V bei diesen Temperaturen durch Hexa nicht angegriffen werden, ist auch allgemein bei Härtung von o,o′-direaktiven Phenolen mit Hexa bei Temperaturen unter 100° eine Ausbildung von größeren Molekülen durch Weiterreaktion der zuerst entstehenden Di- und Tribenzylamine mit Hexamethylentetramin nicht wahrscheinlich. Gestützt wird diese Tatsache durch folgende Experimente: Das Tribenzylaminaddukt V reagiert erst bei Temperaturen über 100° mit Hexa, während das Dibenzylamin IV bei einer Härtungstemperatur von 130° erst nach 50 Min. Reaktionsdauer sich mit Hexa umzusetzen beginnt.

Werden o,o′-bisreaktive Phenole mit Hexa im Molverhältnis 2 : 1 bei Temperaturen über 130° zur Reaktion gebracht, so entstehen, wie die eingangs erwähnten Versuche *Zinkes*[4] zeigen, kettenförmige Verbindungen, in welchen die Phenolbausteine durch Dimethylenaminbrücken verbunden sind[22]. Das Nichtauftreten von Trioxytribenzyl-

stellen im Dibenzylamin IV bei Weiterreaktion desselben bei Anwesenheit von o-reaktivem Phenol die intermolekulare Krackung der Dimethylenaminmoleküle IV nicht durch die reaktiven Kernstellen, sondern ebenso wie im Falle des 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldibenzylamins (I) durch die Stickstoffe der Dimethylenaminbrücken erfolgt.

[20] Die von *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*[9] dargelegte Ansicht über die Bildung eines Oxybenzyldibenzylamins muß noch durch eine Reihe weiterer Experimente bewiesen werden.

[21] Als Nebenreaktion konnte hier nur eine Dehydrierung der Dimethylenaminbrücken durch das Hexa unter Azomethinbildung nachgewiesen werden[9].

[22] *G. Zigeuner* und *W. Schaden* (unveröffentlicht) haben zum Beweis der Ansicht *Zinkes*[4] die bei Härtung des p-tert.-Butylphenols mit Hexa bei 130° entstehende Mehrkernverbindung acetyliert und festgestellt, daß die so erhaltenen Acetylprodukte keine durch alkohol. Lauge verseifbaren Acetyle tragen. Dies ist nach den Ergebnissen von *G. Zigeuner, W. Schaden* und *O. Gabriel*[11] ein weiterer eindeutiger Beweis der Befunde *A. Zinkes*[4].

aminen ist durch die bei den hier eingehaltenen Molverhältnissen und Temperaturen vollständige Beanspruchung der Phenole durch das Hexa bedingt, wodurch die zur Tribenzylaminbildung notwendigen Effekte der Phenole blockiert erscheinen und die auch hier primär gebildeten Dibenzylamine, wie der oben dargelegte Versuch über die Reaktion des Dibenzylamins IV mit Hexa beweist, durch Hexamethylentetramin zu Dimethylenaminmehrkernen weiter verknüpft werden.

Bei Anwendung eines größeren Überschusses an o,o'-bisreaktivem Phenol bei Härtung des letzteren mit Hexa (Reaktionstemperaturen über 130°, Molverhältnis Phenol : Hexa 5 : 1 und darüber) ist mit einem Nebeneinanderlaufen sowohl der Ausbildung von Trioxytribenzylaminen durch Einwirkung von nicht blockiertem Phenol auf ursprünglich gebildete Dioxydibenzylamine, als auch der Bildung von Dimethylenaminketten durch Umsetzung der Dioxydibenzylamine mit Hexa zu rechnen. Weiter wird es zu einer Verknüpfung von Dibenzylaminen und Tribenzylaminen durch das Hexa kommen. Zum letzten Beweis der unter den eben genannten Bedingungen ablaufenden Vorgänge sind jedoch noch weitere experimentelle Unterlagen notwendig. Außerdem bleibt noch die Frage offen, ob bei Einwirkung von o,o'-bisreaktiven Phenolen auf Dimethylenaminketten vor der von *Zinke*[4] diskutierten Krackung eine Tribenzylaminbildung durch intermolekulare Reaktion der Dimethylenaminverbindungen unter dem Einfluß des Phenols stattfindet. Wir glauben dieses Problem im Sinne *Zinkes*[4] entscheiden zu können, da die erwähnte intermolekulare Krackung der Kettenmoleküle durch sterische Momente einerseits sowie durch eine gewisse (durch die relativ hohe Molekülgröße bedingte) Reaktionsträgheit derselben anderseits behindert sein dürfte und wenig wahrscheinlich erscheint[23].

Experimenteller Teil.

1. 2,2'-Dioxy-5,5'-di-tert.-butyl-dibenzylamin (IV).

4 g Azomethin III wurden in 70 ccm Äthanol gelöst und portionsweise mit 54 g Natriumamalgam versetzt. Nach Entfärbung der Lösung wurde in verd. Essigsäure filtriert, wobei sich das Dibenzylamin IV in farblosen Kristallen abschied. Durch Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser wurden Plättchen mit einem Schmp. von 183° erhalten. Die alkohol. Lösung von IV wird auf Zusatz von neutralem Eisen-III-chlorid tiefrot gefärbt.

$C_{22}H_{31}O_2N$. Ber. N 4,10. Gef. N 3,92.

---

[23] Allerdings wird der von *Zinke*[2] am Beispiel des Dibenzylamins I beobachteten Krackung durch 2,4-Xylenol sicherlich eine Tribenzylaminbildung vorausgehen, da in diesem Falle die Tribenzylaminbildung, wie *G. Zigeuner* und *W. Schaden*[7] zeigten, als bevorzugte Reaktion abläuft. Auch ist bei Einwirkung von o-reaktiven Phenolen auf andere einfache Dioxydibenzylamine vor einer Krackung durch das Phenol mit einer intermolekularen Veränderung der Dibenzylaminmoleküle zu rechnen.

2. Einwirkung von p-tert.-Butylphenol auf das Dibenzylamin IV: Tribenzylaminaddukt V.

1 g Dibenzylamin IV wurde mit 2 g p-tert.-Butylphenol $2^1/_2$ Stdn. auf 95 bis 100° erhitzt. Die Schmelze wurde erkalten gelassen, wobei sie erstarrte. Nach Wasserdampfdestillation wurde getrocknet, mit Petroläther angerieben und aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Das Addukt fiel in Plättchen mit einem Schmp. von 163° an. Die alkohol. Lösung von V färbt sich auf Zusatz von neutralem Eisen-III-chlorid schwach braunrot.

$C_{43}H_{59}O_4N$. Ber. C 78,96, H 9,11, N 2,14, Molgew. 654,03.
Gef. C 79,02, H 9,07, N 2,20, Molgew. 660.

3. Spaltung des Tribenzylaminaddukts V in seine Komponenten: 2,2',2''-Trioxy-5,5',5''-tris-tert.-butyl-tribenzylamin (VIII).

8 g Additionsprodukt V wurden in 8 ccm Äthanol gelöst, mit 25 ccm konz. Salzsäure versetzt und $2^1/_2$ Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Hydrochlorid des Tribenzylamins VII in langen Nadeln aus. Durch Versetzen der alkohol. Lösung des Hydrochlorids mit Ammoniak konnte das Tribenzylamin VII in Platten erhalten werden, welche durch Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt wurden. Schmp. 172°. Die alkohol. Lösung von VII färbt sich auf Zusatz von neutralem Eisen-III-chlorid braunrot.

$C_{33}H_{45}O_3N$. Ber. C 78,66, H 9,02, N 2,78, Molgew. 504.
Gef. C 78,56, H 8,93, N 2,48, Molgew. 483.

Zum Nachweis des bei der Spaltung des Addukts V entstandenen p-tert.-Butylphenol wurde das Filtrat des Hydrochlorids von VII der Wasserdampfdestillation unterworfen, das hierbei übergegangene p-tert.-Butylphenol abfiltriert und getrocknet. Schmp. 99°, Mischschmp. mit p-tert.-Butylphenol 99°.

4. Bildung des Additionsproduktes V aus dem Tribenzylamin VII und p-tert.-Butylphenol.

a) 1 g Tribenzylamin V und 2 g p-tert.-Butylphenol wurden in 20 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, anschließend Wasserdampf destilliert und der Rückstand aus 80%igem Sprit umkristallisiert. Platten Schmp. 163°. Mischschmp. mit dem nach Punkt 2 erhaltenen Produkt 163°. Ausbeute 90%.

b) 1 g Tribenzylamin wurde mit 2 g p-tert.-Butylphenol 40 Min. bei 100° verschmolzen. Nach Aufarbeitung wie oben wurden Platten mit Schmp. 163° erhalten. Mischschmp. wie oben.

5. Einwirken von 2,4-Xylenol auf das Dibenzylamin IV.

a) 1,8 g Dibenzylamin IV wurden mit 3,6 g p-tert.-Butylphenol 3 Stdn. auf 120° erhitzt, wobei nach 40 Min. NH_3-Abspaltung auftrat. Die gelbbraune Schmelze wurde durch Wasserdampfdestillation von überschüssigem Xylenol befreit und durch Anreiben mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Das Tribenzylaminaddukt VI konnte durch Umkristallisation aus Äthanol-Wasser in Platten mit einem Schmp. von 163° erhalten werden.

b) 3 g Dibenzylamin IV, 4 g 2,4-Dimethylphenol und 4 ccm Wasser wurden 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 75 Min. trat

NH_3-Entwicklung auf. Nach Wasserdampfdestillation wurde das getrocknete gelbbraune Harz mit Petroläther angerieben und das Addukt VI mehrfach aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. Schmp. 163°. Mischschmp. mit dem unter Punkt a erhaltenen Produkt: 163°. Mischschmp. mit Tribenzylamin VII: 157°; mit Addukt V: 154 bis 156°.

$C_{41}H_{55}O_4N$. Ber. C 78,60, H 8,88. Gef. C 78,91, H 9,11.

6. Spaltung des Addukts VI in das Tribenzylamin VII und 2,4-Xylenol.

2 g Addukt VI wurden in 20 ccm Äthanol gelöst, mit 4,5 ccm konz. Salzsäure versetzt, 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und erkalten gelassen, wobei sich das Hydrochlorid von VII kristallin abschied. Weitere Aufarbeitung wie unter Punkt 4.

7. Bildung des Addukts VI aus dem Tribenzylamin VII und 2,4-Xylenol.

1,4 g Tribenzylamin VII wurden mit 3 ccm 2,4-Xylenol 40 Min. auf 100° erhitzt. Nach Wasserdampfdestillation wurde das Addukt VI in 90%iger Ausbeute erhalten. Schmp. 163°. Mischschmp. mit dem unter Punkt 5 erhaltenen Addukt VI: 163°.

8. Reaktion des Dibenzylamins IV mit 2,6-Xylenol.

a) Bei Verschmelzen der beiden Komponenten bei 120° und 4stündiger Reaktionsdauer wurde IV unverändert zurückgewonnen.

b) 2 g Dibenzylamin IV wurden mit 4 g 2,6-Xylenol 4 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach 30 Min. trat NH_3-Entwicklung auf. Bei Wasserdampfdestillation konnte im Destillat p-tert.-Butylphenyl isoliert und identifiziert werden. Der dunkelbraun gefärbte harzige Rückstand wurde mit Benzol angerieben, wobei sich das Diphenylmethan X in langen Balken abschied. Schmp. 172°. Mischschmp.: mit 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan: 172°.

c) Ebenso verlief ein Ansatz, welcher mit denselben Mengenverhältnissen, jedoch bei 147° Härtungstemp. durchgeführt wurde.

9. Reaktion des Tribenzylamins VII mit 2,6-Xylenol.

a) 1,5 g Tribenzylamin VII wurden mit 3 g 2,6-Xylenol 1 Std. auf 130° erhitzt. Nach Wasserdampfdestillation wurde das Tribenzylamin VII unverändert zurückgewonnen.

b) 1 g VII und 2 g 2,6-Dimethylphenol wurden 3 Stdn. auf 147° erhitzt. Nach 75 Min. trat NH_3-Entwicklung auf. Der nach Wasserdampfdestillation gewonnene stickstoffhaltige braunrote Rückstand konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Seine alkohol. Lösung wurde durch Zusatz von neutralem Eisen-III-chlorid braunrot gefärbt. Im Wasserdampfdestillat konnte kein p-tert.-Butylphenol nachgewiesen werden.

10. Reaktion des Dibenzylamins IV mit Phenylacetat.

0,5 g Dibenzylamin IV und 1 g Phenylacetat wurden 3 Stdn. bei 120° erwärmt, wobei keine NH_3-Entwicklung zu beobachten war. Im Verlauf von weiteren $1^1/_2$ Stdn. wurde die Temp. auf 160° erhöht, doch trat gleichfalls keine NH_3-Entwicklung ein. Das Reaktionsgemisch wurde mit Petroläther versetzt und das hierbei ausfallende Dibenzylamin IV aus 80%igem Sprit umkristallisiert.

11. Reaktion des Dibenzylamins IV mit Hexa.

0,5 g Dibenzylamin IV wurden mit 1 g Hexa $3^1/_2$ Stdn. auf 130° erwärmt. Nach 50 Min. trat NH_3-Entwicklung auf. Der gelbbraune Rückstand wurde zur Entfernung des überschüssigen Hexa mehrfach mit Wasser verrieben und getrocknet. Die alkohol. Lösung der Verbindung färbte sich auf Zusatz von neutralem $FeCl_3$ dunkelrot. Eine Mol.-Gew.-Bestimmung in Naphthalin (nach *Fromm* und *Friedrich*) ergab den Wert von 619.

12. Reaktion des p-tert.-Butylphenols mit Hexa.

11,5 g p-tert.-Butylphenol und 3,7 g Hexa wurden $2^1/_2$ Stdn. auf 98° erhitzt, mit Wasser angerieben und wasserdampfdestilliert. Der Rückstand ergab nach Anreiben mit Petroläther oder wenig Ligroin und Umkristallisieren aus Benzol, Methylcyclohexan, 80%igem wäßr. Alkohol bzw. Alkohol Platten mit einem Schmp. von 163°. Mischschmp. mit nach Punkt 2 dargestelltem Addukt V: 163°. Die Ausbeuten an Additionsverbindung V betrugen bis zu 60% (bezogen auf das eingesetzte Phenol).

13. Acetat VIII des Tribenzylamins VII.

3 g Tribenzylamin VII wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfr. Natriumacetat $2^1/_2$ Stdn. am Wasserbad erhitzt und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Nach 24 Stdn. erstarrte das anfangs ölig ausgeschiedene Reaktionsprodukt kristallin. Durch Umkristallisieren aus Äthanol wurden Plättchen mit einem Schmp. von 166° erhalten.

$C_{39}H_{51}O_6N$. Ber. N 2,22, CH_3CO 20,52. Gef. N 2,11, CH_3CO 20,67.

14. Verseifung des Acetats VIII: Tribenzylamin VII.

0,5 g Acetat VIII wurden in 15 ccm 3%iger methylalkohol. KOH 20 Min. am Wasserbad erhitzt, mit Wasser versetzt und mit CO_2 neutralisiert. Der kristalline Niederschlag wurde mehrfach aus Benzol bzw. wäßr. Alkohol umkristallisiert und zeigte einen Schmp. von 172°. Mischschmp. mit einem nach Punkt 3 erhaltenen Tribenzylamin VII: 172°.

Synthese des β-(α-Piperidyl)-propionaldehyds. Zur Frage der Konstitution des Pelletierins*.

Von

F. Galinovsky, O. Vogl und R. Weiser.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Okt. 1951.)

Aus der Rinde des Granatapfelbaumes *(Punica granatum L.)* sind vier Alkaloide isoliert und näher untersucht worden: Pseudopelletierin, Pelletierin, Isopelletierin und Methylisopelletierin[1]. Mit dem Pelletierin, dem insbesondere die anthelminthische Wirkung der Rinde zukommen soll, haben sich vor allem *Hess* und Mitarb. näher befaßt. Auf Grund der Eigenschaften und einer Überführung des Alkaloids in die β-(α-Piperidyl)-propionsäure wurde ihm die Formel eines β-(α-Piperidyl)-propionaldehyds (I) zuerteilt[2]. Diese Formel wurde in der Folge auch von allen Autoren, die sich mit dem Pelletierin beschäftigten, dem Alkaloid zugrunde gelegt.

Versuche zu einer Synthese dieser relativ einfach gebauten Verbindung wurden später von *Wibaut* und *Beets*[3] sowie von *Spielman*, *Swadesh* und *Mortenson*[4] durchgeführt. Der Weg war im Prinzip der gleiche. Man ging vom α-Picolyl-Lithium aus, das mit Bromacetal zum β-(α-Pyridyl)-propionaldehyd-acetal kondensiert wurde. Bei der Hydrierung mit PtO_2 oder mit *Raney*-Nickel unter Druck wurde das Diäthylacetal II

---

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

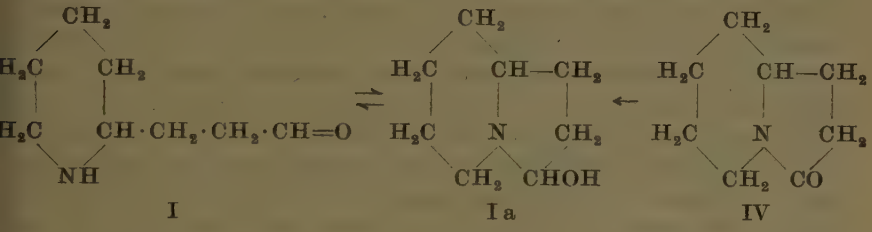
[1] Eine Übersicht der Literatur der Granatapfelbaum-Alkaloide siehe *Th. A. Henry*, The Plant Alkaloids, 4th. ed., S. 55ff. London: J. & A. Churchill Ltd. 1949. Weiters *L. Marion*, The Pyridine Alkaloids, in *R. H. F. Manske* und *H. L. Holmes*, The Alkaloids, Chemistry and Physiologie, Vol. I, S. 176ff. New York: Acad. Press Inc., Publ. 1950.

[2] *K. Hess* und *A. Eichel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1192 (1917).

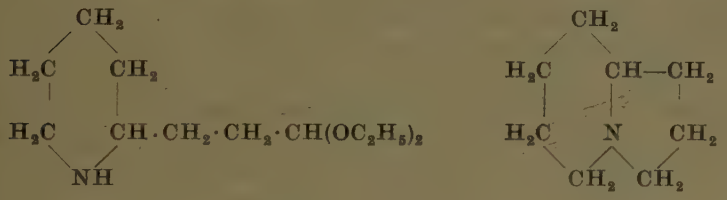
[3] *J. P. Wibaut* und *M. G. J. Beets*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 653 (1940); **60**, 905 (1941).

[4] *M. A. Spielman*, *S. Swadesh* und *C. W. Mortenson*, J. org. Chemistry **6**, 780 (1941).

erhalten. Alle Versuche der Verseifung des Acetals zur Verbindung I blieben aber ergebnislos, es entstanden nur verharzte Produkte. Bei der Hydrierung des Pyridyl-propionaldehyd-acetals in verd. Salzsäure entstand als Hauptprodukt Indolizidin (Octahydroindolizin[5]) (III), woraus *Beets*[6] den Schluß zog, daß der Aldehyd I in der Aldehydammoniak-Form Ia vorliegen kann, die dann bei der Hydrierung leicht zum Indolizidin reduziert wird.



I Ia IV



II III

Wie wir schon vor einiger Zeit in einer vorläufigen Veröffentlichung[7] mitgeteilt haben, war es uns gelungen, Lactame mit tertiärem Stickstoff durch Umsetzung mit $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ in guter Ausbeute in die unbeständigen ω-Aminoaldehyde überzuführen. Durch Umsetzung der auf dem N-Methyl-α-pyrrolidon und N-Methyl-α-piperidon erhaltenen ω-Methylaminoaldehyde mit Acetondicarbonsäure konnten einfache Synthesen von Hygrin, Cuskhygrin und Methylisopelletierin durchgeführt werden[8].

Zur Synthese des Aldehyds I bzw. seiner Aldehydammoniakform Ia gingen wir vom 2-Oxo-indolizidin (IV)[9] aus und ließen darauf bei Zimmertemp. in ätherischer Lösung $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ einwirken. Bei der Hydrolyse wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, dessen Eigenschaften denen der aus den einfachen, am Stickstoff methylierten Lactamen erhaltenen

[5] Diese Verbindung wird in der Literatur auch als Piperolidin, δ-Conicein und Octahydropyrrocolin bezeichnet.

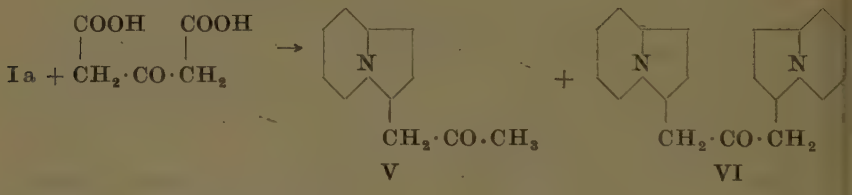
[6] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **62**, 553 (1943).

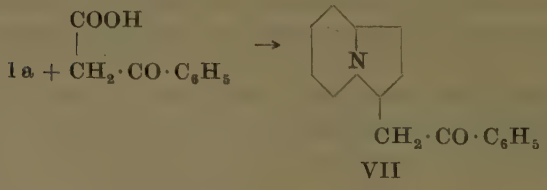
[7] *F. Galinovsky* und *R. Weiser*, Exper. **6**, 977 (1950).

[8] *F. Galinovsky, A. Wagner* und *R. Weiser*, Mh. Chem. **82**, 551 (1951).

[9] Diese Verbindung wird in der angloamerikanischen Literatur als 3-Keto-octahydropyrrocolin bezeichnet. Bei der Bezifferung des Ringsystems folgen wir dem Beilstein, Bd. XX, S. 150.

ω-Methylaminoaldehyde[8] sehr ähnelten. Die verdünnte wäßrige Lösung zeigte starkes Reduktionsvermögen, beständige, ohne Veränderung umkristallisierbare Salze ließen sich nicht gewinnen. Bei allen Versuchen zur Isolierung und Reindarstellung des Aldehyds selbst wurden nur dimere oder höher kondensierte Produkte erhalten. Die Bildung solcher Verbindungen, die noch Reduktionsvermögen besitzen, ist durch Kondensation zweier oder mehrerer Moleküle des β-(α-Piperidyl)-propionaldehyds unter Wasserabspaltung zu erklären. Diese Kondensationsreaktionen dürften schon beim Konzentrieren der verdünnten Lösungen des Piperidylpropionaldehyds beginnen. Wir versuchten auch, das Acetal darzustellen, das mit dem bei den früheren Syntheseversuchen von *Wibaut* und *Beets*[3] und *Spielman* und Mitarb.[4] erhaltenen β-(α-Piperidyl)-propionaldehyd-acetal identisch wäre. Durch vorsichtiges Einwirkenlassen von alkohol. Salzsäure auf unser Reaktionsprodukt wurden aber hauptsächlich wieder eine höher molekulare Verbindung, die sich als ungesättigt erwies, und andere verharzte Produkte erhalten. Das Acetal konnte nicht nachgewiesen werden.





Der sichere und eindeutige Beweis für die Bildung des β-(α-Piperidyl)-propionaldehyds bei der Einwirkung der berechneten Menge $LiAlH_4$ auf 2-Oxo-indolizidin wurde durch seine Kondensationsfähigkeit mit Acetondicarbonsäure erbracht. Die Verbindung kondensierte mit Acetondicarbonsäure bei pH 7 und 20° in gleicher Weise wie die einfachen ω-Methylaminoaldehyde und man bekam nach der CO_2-Abspaltung direkt aus dem 2-Oxo-indolizidin in einem Reaktionsgang die Kondensationsprodukte V [1-(2-Indolizidyl)-propanon-(2)] und VI [1,3-Di-(2-indolizidyl)-propanon-(2)], die sich durch Destillation im Vak. trennen lassen und gut kristallisierte Derivate geben. Auch mit Benzoylessigsäure wurde in ebenso einfacher Weise das erwartete Kondensationsprodukt VII [ω-(2-Indolizidyl)-acetophenon] erhalten.

Es gelang weiters, eine Verbindung herzustellen zwischen dem von uns erhaltenen β-(α-Piperidyl)-propionaldehyd und dem von *Wibaut* und *Beets*[3] sowie von *Spielman* und Mitarb.[4] dargestellten Diäthylacetal dieses Aldehyds. Bei längerem Stehenlassen des Acetals mit Acetondicarbonsäure bei Zimmertemp. und pH 3 bis 4 wurde nämlich ein Kondensationsprodukt erhalten, das sich mit der aus dem Aldehyd und Acetondicarbonsäure gebildeten Verbindung V identisch erwies. Es tritt also bei pH 3 bis 4 eine langsame Verseifung des Acetals ein, worauf jeweils der Umsatz mit Acetondicarbonsäure erfolgt. Die Tatsache, daß die Verbindung V sowohl aus dem β-(α-Piperidyl)-propionaldehyd-diäthylacetal wie aus dem Reduktionsprodukt des 2-Oxo-indolizidins mit $LiAlH_4$ erhalten wurde, ist ein weiterer Beweis dafür, daß in letzterem Falle der Aldehyd selbst gebildet wird. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß bei der Einwirkung von $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ auf 2-Oxo-indolizidin der β-(α-Piperidyl)-propionaldehyd entsteht, der aber nur in verdünnter Lösung bei niedriger Temperatur beständig ist, keine gegen thermische Einflüsse stabilen Derivate bildet und bei dem Versuch der Isolierung und Reindarstellung durch Selbstkondensation in höhermolekulare Produkte übergeht. Auch eine Destillation der Verbindung im Vak. ist aus diesen Gründen nicht möglich.

Nach Beendigung unserer Versuche gelangte eine Arbeit von *J. A. King*, *V. Hofmann* und *F. H. McMillan*[10] zu unserer Kenntnis, in der auch der Versuch unternommen wird, das Pelletierin gemäß der *Heß*schen Formel I zu synthetisieren. Neben anderen Syntheseversuchen, die nicht zum Ziele führten, wurde auch die Einwirkung von $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ auf 2-Oxo-indolizidin untersucht. Während relativ viel Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde, was wohl mit den von den amerikanischen Autoren gewählten höheren Konzentrationen der Reaktionslösungen zusammenhängt, haben sie bei allen Versuchen zur Isolierung und Destillation des Aldehyds nur dimere und höhermolekulare Kondensationsprodukte erhalten, ein Resultat also, das mit unseren Ergebnissen völlig übereinstimmt. Kondensationsversuche mit Acetondicarbonsäure oder anderen geeigneten Partnern in verdünnter wäßriger, gepufferter Lösung, die erst die Bildung des Aldehyds beweisen, wurden nicht durchgeführt.

Wir möchten zum Schluß noch zur Frage der Konstitution des Pelletierins selbst Stellung nehmen. Während alle Autoren, die bisher die Synthese des Pelletierins unter Zugrundelegung der *Heß*schen Formel durchzuführen versuchten, trotz ihrer negativen Ergebnisse keine Zweifel an ihr äußerten, möchten wir aus unseren Ergebnissen und auf Grund der Erfahrungen der anderen Autoren, die sich mit der Synthese des Pelletierins beschäftigt haben, die Schlußfolgerung ziehen, daß dem

[10] J. org. Chemistry **16**, 1100 (1951).

Pelletierin, wie es in der Literatur beschrieben ist, *nicht* die Formel eines β-(α-Piperidyl)-propionaldehyds zukommen kann. Nach den Angaben der Literatur[1] ist das Pelletierin ein an der Luft wohl veränderliches, aber im Vak. destillierbares Öl, das ein beständiges Pikrat vom Schmp. 150 bis 151° und ein Pikrolonat vom Schmp. 172 bis 173° gibt. Es hat also andere Eigenschaften und ist weit beständiger als der von uns dargestellte β-(α-Piperidyl)-propionaldehyd. Die früheren Versuche, diesen aus dem Acetal darzustellen und zu isolieren, mußten scheitern, da er sich, wie wir gezeigt haben, nicht unverändert rein darstellen bzw. destillieren läßt. Er ist fast ebenso reaktionsfähig wie die einfachen ω-Methylaminoaldehyde, die bei der Biogenese von Hygrin, Cuskhygrin und Methylisopelletierin als Zwischenprodukte der Synthese anzunehmen sind[11]. Aus diesem Grund ist es weiters unwahrscheinlich, daß man so reaktionsfähige Stoffe auch bei entsprechender Isolierungsmethodik in größerer Menge in Naturprodukten antreffen wird.

Auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit haben wir nun, um die Konstitution des Pelletierins zu überprüfen und in dieser Frage eine endgültige Klärung herbeizuführen, eine neuerliche Untersuchung der Alkaloide der Granatapfelbaumrinde in Angriff genommen.

Experimenteller Teil.

Umsetzung des 2-Oxo-indolizidins (IV) mit $LiAlH_4$ zum β-(α-Piperidyl)-propionaldehyd (I bzw. Ia).

2-Oxo-indolizidin. Zur Darstellung von IV gingen wir vom 3-(2-Pyridyl)-2-oxy-1,1,1-trichlorpropan aus, welches durch Kondensation von α-Picolin mit Chloral in Amylacetat leicht zugänglich ist[12]. Diese Trichlorbase wurde langsam in eine erkaltete absol. alkohol. Kalilauge (auf 10 g Trichlorbase 22 g festes KOH in 20%iger Lösung) eingetragen. Es ist zweckmäßig, einen relativ großen Kolben zu verwenden, da sich die Mischung stark erwärmt und unter Aufsieden die Reaktion einsetzt. Nun wurde noch 6 Stdn. am Rückfluß zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit HCl (1 : 1) unter Kühlung vorsichtig neutralisiert, vom KCl abgesaugt, das Filtrat im Vak. eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, mit Phosphatpuffer auf pH 6 gebracht und im Extraktor erschöpfend mit Äther extrahiert. Die tiefbraunen Harze blieben in der wäßr. Lösung und die β-(α-Pyridyl)-acrylsäure fiel schon so rein an, daß sie sofort mit PtO_2 nach *Adams* zur β-(α-Piperidyl)-propionsäure hydriert werden konnte. Dabei nahmen 2,5 g Pyridylacrylsäure in 20 ml n HCl mit aus 0,2 g PtO_2 hergestelltem Pt als Katalysator bei 18° in 20 Stdn. die für die Absättigung von 4 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff auf. Das Filtrat vom Katalysator wurde im Vak. eingedampft, das Hydrochlorid in Wasser aufgenommen, die Cl-Ionen mit Silberkarbonat gefällt, das Filtrat mit H_2S entsilbert und die filtrierte Lösung zur Trockene

[11] *R. Robinson*, J. chem. Soc. London **111**, 876 (1917). *Cl. Schöpf*, Angew. Chem. **50**, 797 (1937).

[12] *G. Koller*, Mh. Chem. **47**, 394 (1926).

gebracht. Die hinterbleibende Piperidylpropionsäure kristallisierte und wurde durch 20 Min. auf 170° (Luftbad) erhitzt, wobei sie unter Wasserabspaltung in das Lactam überging. Das 2-Oxo-indolizidin (IV) destillierte bei 12 Torr und einer Luftbadtemp. von 130 bis 140° als farblose Flüssigkeit.

β-(α-Piperidyl)-propionaldehyd (I bzw. Ia). 1,00 g frisch destill. und 12 Stdn. über P_2O_5 im Exsikkator aufbewahrtes 2-Oxo-indolizidin wurde in 100 ml absol. Äther gelöst und langsam unter strengem Feuchtigkeitsausschluß mit 0,10 g zirka 85%igem $LiAlH_4$ ($^1/_4$ Mol + zirka 20% Überschuß), gelöst in 100 ml absol. Äther, versetzt. Es fiel alsbald ein weißer Niederschlag aus. Dann wurde noch $^1/_2$ Std. am Rückfluß zum gelinden Sieden erhitzt, sodann stark gekühlt und unter Schütteln mit 10 ml Phosphatpuffer vom pH 7 zersetzt. Die kalte ätherische Lösung wurde filtriert und das Reaktionsprodukt im Vak. vom Äther befreit. Der Rückstand wurde sofort im Kugelrohr bei 0,1 Torr destilliert. Bei 80 bis 90° Luftbadtemp. gingen 0,24 g einer farblosen Flüssigkeit über, die hauptsächlich aus Ausgangsmaterial bestand, bei 120 bis 130° destillierten 0,43 g eines farblosen Öles, das nach dem Sdp. ein dimeres Produkt vorstellte und gegen $KMnO_4$ starkes Reduktionsvermögen zeigte, 0,14 g hinterblieben als Rückstand.

Bei einem zweiten, in gleicher Weise durchgeführten Versuch wurde die ätherische Lösung des Aldehyds sofort mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt, bis keine weitere Fällung auftrat. Die Fällung war zuerst ölig, kristallisierte aber bald durch. Das kristallisierte Pikrat zersetzte sich im Vak.-Röhrchen ab 75° und zeigte ein Schmelzintervall von zirka 30°. Beim Versuch, es aus Methanol oder Äthanol umzulösen, färbte es sich beim Erwärmen am Wasserbad bei zirka 60° unter sichtlicher Veränderung dunkel und war dann in den genannten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Auch mit Pikrolonsäure konnte kein beständiges Salz erhalten werden.

Die verdünnte wäßr. Lösung von I, die bei einem weiteren Versuch durch Zersetzen der Reaktionslösung mit Eiswasser und Entfernung des Äthers im Vak. erhalten wurde, zeigte starke Reduktionswirkung gegen $KMnO_4$, ammoniakal. $AgNO_3$-Lösung und *Fehling*sche Lösung.

Versuch zur Darstellung des Acetals. 1,33 g Lactam IV wurden in 100 ml absol. Äther mit 0,13 g $LiAlH_4$ in 60 ml Äther in der oben beschriebenen Weise reduziert, unter Eiskühlung mit 10 ml 5%iger absol. alkohol. HCl versetzt und der Äther im Vak. entfernt, sodann weitere 10 ml alkohol. HCl zugegeben und 12 Stdn. stehen gelassen. Die Lösung wurde im Vak. unter schwachem Erwärmen eingedampft, mit absol. Alkohol aufgenommen, trock. NH_3-Gas unter Kühlung eingeleitet und filtriert. Das Filtrat wurde im Vak. zur Trockene gebracht, der Rückstand mit n NaOH aufgenommen und mit Äther erschöpfend ausgezogen; der ölige Extraktionsrückstand wog 0,81 g. Durch Destillation bei 0,1 Torr konnte er in Fraktionen zerlegt werden. Das bei 80 bis 90° (Luftbad) übergehende Destillat zeigte wohl einen geringen Äthoxylgehalt, es konnte daraus aber keine Spur des charakteristischen Pikrolonates des Piperidyl-propionaldehyd-diäthylacetals[13] erhalten werden.

Als 2. Fraktion gingen 0,38 g eines gelb gefärbten Öles bei 170 bis 180° Luftbadtemp. über. Eine beträchtliche Menge hinterblieb als harziger Rückstand. Das gelb gefärbte Öl entfärbte $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung rasch und nahm bei der katalytischen Hydrierung Wasserstoff auf. Es gab ein kristallis. Pikrolonat, das Hydrierungsprodukt ein kristallis. Pikrat

[13] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 913 (1941).

und Pikrolonat. Eine genauere Untersuchung dieses Kondensationsproduktes und seiner Derivate wurde nicht durchgeführt.

Indolizidin (III). Zur Vervollständigung der Reduktionsversuche von IV mit $LiAlH_4$ wurde auch die Umsetzung mit überschüssigem $LiAlH_4$ durchgeführt, wobei, wie erwartet, das Indolizidin in guter Ausbeute erhalten wurde. 0,22 g 2-Oxo-indolizidin in 20 ml absol. Äther wurden zu einer Lösung von 0,2 g $LiAlH_4$ in 30 ml Äther zutropfen gelassen, 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, sauer zersetzt und alkalisch mit Äther ausgezogen. 0,15 g III vom $Sdp._{12}$ 75 bis 80° (Luftbad) wurden erhalten. Pikrat: Schmp. 224 bis 225° u. Zers. Pikrolonat: Schmp. 206 bis 207° u. Zers.

Bei den Umsetzungen des Lactams IV mit $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ in der oben beschriebenen Weise wurde keine Bildung nennenswerter Mengen von Indolizidin beobachtet.

Kondensation des β-(α-Piperidyl)-propionaldehyds mit Acetondicarbonsäure und Benzoylessigsäure.

Die Kondensationsprodukte V und VI wurden in verschiedenen Mengen erhalten, je nachdem ob 1 oder $^1/_2$ Mol Acetondicarbonsäure verwendet wurde.

a) *Mit 1 Mol Acetondicarbonsäure.* 0,60 g 2-Oxo-indolizidin in 60 ml absol. Äther wurden mit 0,06 g $LiAlH_4$ in 40 ml Äther umgesetzt und unter Eiskühlung eine Lösung von 0,70 g neutralisierter Acetondicarbonsäure in 85 ml Phosphatpuffer vom pH 7 zugegeben. Der Äther wurde im Vak. abgedampft, die wäßr. Lösung 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen, dann deutlich kongosauer gemacht und zur CO_2-Abspaltung 20 Min. am siedenden Wasserbad erhitzt. Die saure Lösung wurde im Vak. auf zirka 50 ml eingeengt und mit Äther erschöpfend ausgezogen, dann mit 20%iger KOH stark alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. 0,50 g eines Basengemisches wurden erhalten, das durch Destillation in 2 Fraktionen zerlegt werden konnte. 0,30 g eines farblosen Öles (V) gingen im Wasserstrahlvak. bei 115 bis 125° (Luftbad) über, während ein schwach gelb gefärbtes Öl (0,13 g) (VI) bei 155 bis 160°/0,1 Torr destillierte.

b) *Mit $^1/_2$ Mol Acetondicarbonsäure.* 0,90 g Lactam in 80 ml absol. Äther wurden mit 0,09 g $LiAlH_4$ in 50 ml Äther umgesetzt und wie oben mit 0,47 g Acetondicarbonsäure kondensiert. Nach gleicher Aufarbeitung wurden 0,80 g eines Basengemisches gewonnen, das bei der Destillation 0,23 g der leichter flüchtigen Base (V) und 0,43 g der höher übergehenden Verbindung (VI) ergab.

1-(2-Indolizidyl)-propanon-(2) (V). Die bei 120°/12 Torr übergehende Base gab ein gut kristallisiertes Pikrat und Pikrolonat, das Vorliegen der Ketogruppe wurde durch die Bildung eines Oxims bestätigt.

Pikrat. Das aus Alkohol mit der ber. Menge Pikrinsäure gefällte Pikrat kristallisiert prächtig in glänzenden Blättchen. Schmp. nach dem Umlösen aus Alkohol: 136 bis 137°.

$C_{11}H_{19}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 49,73, H 5,41, N 13,66.
Gef. C 49,63, H 5,66, N 13,73.

Pikrolonat. Aus Alkohol mit der ber. Menge Pikrolonsäure gefällt; nach dem Umlösen aus Alkohol lag der Schmp. bei 161 bis 162°.

$C_{11}H_{19}ON \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Ber. N 15,73. Gef. N 15,95.

Oxim. 0,17 g der über das Pikrat gereinigten Verbindung V wurde mit 0,15 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 0,2 g KOH in 6 ml wäßr. Alkohol 4 Stdn. zum

Sieden erhitzt, die klare Lösung im Vak. stark eingeengt, wobei sich das Oxim kristallisiert ausschied. Es wurde in genügend Äther aufgenommen und die getrocknete Ätherlösung auf ein kleines Volumen eingeengt. Im Eisschrank kristallisierte das Oxim aus. Nach nochmaligem Umlösen aus Äther lag der Schmp. bei 130°.

$C_{11}H_{20}ON_2$. Ber. C 67,29, H 10,27. Gef. C 67,33, H 9,98.

1,3-Di-(2-indolizidyl)-propanon-(2) (VI). Die bei 160°/0,1 Torr übergehende Base gab ein charakteristisches, schwer lösliches Dipikrat und Dipikrolonat.

Dipikrat. Aus Alkohol wurde mit der ber. Menge Pikrinsäure zuerst eine ölige Fällung erhalten, die bald durchkristallisierte. Nach dem Umlösen aus Aceton-Wasser Vak.-Schmp. 184 bis 185° u. Zers.

$C_{19}H_{32}ON_2 \cdot C_{12}H_6O_{14}N_6$. Ber. C 48,80, H 5,02, N 14,70.
Gef. C 48,96, H 4,91, N 14,51.

Dipikrolonat. Aus Alkohol erhalten. Nach dem Umlösen aus Aceton-Wasser Vak.-Schmp. 210 bis 212° u. Zers.

$C_{19}H_{32}ON_2 \cdot C_{20}H_{16}O_{10}N_8$. Ber. N 16,83. Gef. N 16,82.

Kondensation von I mit Benzoylessigsäure. 0,67 g Lactam (IV) wurden in 70 ml absol. Äther gelöst und mit einer Lösung von 0,065 g $LiAlH_4$ in 40 ml Äther wie früher beschrieben reduziert. Die Lösung wurde dann unter Eiskühlung und unter Schütteln mit 100 ml Citrat/HCl-Puffer von pH 4, in dem 1,00 g neutralisierte Benzoylessigsäure gelöst war, versetzt. Der Äther wurde im Vak. verdampft und die wäßr. Lösung 40 Stdn. bei 20° stehen gelassen. Die weitere Aufarbeitung war gleich der bei der Kondensation von I mit Acetondicarbonsäure beschriebenen. Der Ätherrückstand von der Extraktion der alkalischen Lösung betrug 0,75 g, das sind 64% d. Th. an VII. Das ω-(2-Indolizidyl)-acetophenon (VII) ging bei 0,1 Torr und einer Luftbadtemp. von 115 bis 125° als viskoses Öl über.

Pikrat. Aus Alkohol Nadeln, die nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol bei 165° schmolzen.

$C_{16}H_{21}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 11,87. Gef. N 11,86.

Pikrolonat. Aus Alkohol große, bräunliche Kristalldrusen. Der Schmp. lag nach dem Umlösen bei 164 bis 165°.

$C_{16}H_{21}ON \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Ber. N 13,81. Gef. N 13,51.

Es ist noch zu bemerken, daß bei der Synthese der beschriebenen Kondensationsprodukte des Piperidylpropionaldehyds mit Acetondicarbon- bzw. Benzoylessigsäure entsprechend den asymmetrischen C-Atomen, die sie besitzen, das Auftreten von Stereoisomeren, so bei V und VII die Bildung von 2 Racematen, zu erwarten ist. Es lag nicht im Rahmen dieser Arbeit, diese Verhältnisse genauer zu untersuchen oder alle event. entstandenen Stereoisomeren rein darzustellen.

Kondensationsversuche mit β-(α-Piperidyl)-propionaldehyd-diäthylacetal.

Das Acetal II wurde dargestellt durch Kondensation von α-Picolyl-Li mit Bromacetal nach *Wibaut* und *Beets*[3] und Hydrierung des so erhaltenen Pyridylpropionaldehydacetals nach *Spielman* und Mitarb.[4] mit Raney-Ni bei 150° und 170 atü. $Sdp._{0,1}$: 96 bis 98°. Aus alkohol. Lösung wurde

ein Pikrolonat erhalten, welches nach einmaligem Umlösen den angegebenen[13] Schmp. von 162 bis 163° zeigte.

Kondensation mit Acetondicarbonsäure. 1,98 g Acetal (II) wurden mit der äquival. Menge (9,2 ml) n HCl versetzt und mit 300 ml Citrat/HCl-Puffer von pH 3,5 und 1,50 g mit NaOH neutralisierter Acetondicarbonsäure 2 Monate bei Zimmertemp. stehen gelassen. Darnach wurde mit HCl deutlich kongosauer gemacht und zur CO_2-Abspaltung 1 Std. am Wasserbad erhitzt, die Lösung etwas eingeengt und zuerst sauer, schließlich alkalisch erschöpfend extrahiert. Bei der Destillation des Ätherrückstandes (1,24 g) im Wasserstrahlvak. ging bei 120 bis 130° (Luftbad) ein farbloses Öl (0,52 g) über, während viel harzartiges Produkt zurückblieb. Aus der alkohol. Lösung des Destillats wurde mit Pikrinsäure ein kristallis. Pikrat erhalten, das schon fast rein war und nach einmaligem Umlösen aus Alkohol bei 136° schmolz. Mit dem Pikrat des Indolizidylpropanons (V), das durch Kondensation des β-(α-Piperidyl)-propionaldehyds mit Acetondicarbonsäure erhalten worden war, zeigte es keine Erniedrigung des Schmp.

Auch das Pikrolonat vom Schmp. 161° erwies sich nach dem Mischschmp. identisch mit dem Pikrolonat von V.

Bei einem 2. Kondensationsversuch, der bei sonst gleichen Bedingungen nur 8 Tage stehen gelassen wurde, war die Ausbeute an V weit geringer und das aus dem Destillat erhaltene Pikrat zeigte erst nach 4maligem Umlösen den richtigen Schmp.

Kondensation mit Benzoylessigsäure. Bei einem in analoger Weise durchgeführten Kondensationsversuch mit Benzoylessigsäure wurde nach 6wöchigem Stehen bei 20° eine Base erhalten, die nach dem Schmp. (165°) und Mischschmp. des Pikrats mit dem Indolizidylacetophenon VII identisch war.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Instituts ausgeführt.

D,L-Desoxy-chloromycetin*.

(D,L-3-p-Nitrophenyl-2-dichloracetamido-propanol-1.)

Von

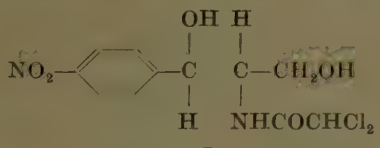
K. Eiter und **E. Sackl.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. Sept. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Chloromycetin (I), ein Antibiotikum aus Streptomyces venezuelae, wurde bereits auf verschiedenen Wegen synthetisiert. Alle beschriebenen Synthesen sind jedoch verhältnismäßig kompliziert bzw. technisch schwierig durchzuführen.



I

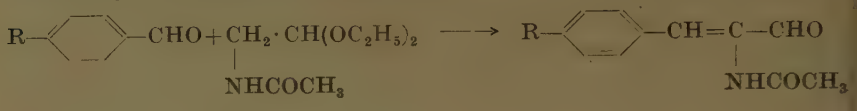
Es war nun naheliegend zu versuchen, Abkömmlinge des Chloromycetins herzustellen, die physiologisch einigermaßen wirksam und darüber hinaus einfach zu synthetisieren waren. Wir haben zu diesem Zwecke die 3-Desoxy-verbindung (XVIII)[1] des Chloromycetins hergestellt; sie war gegen Shigella sonnei mit 300 Gamma/ml teilweise und mit 1000 Gamma/ml absolut hemmend. Zum Vergleich hierzu zeigt Chloromycetin von *Parke, Davis* & Co. absolute Hemmung mit 10 Gamma/ml und teilweise Hemmung mit 5 Gamma/ml.

Nachdem Modellversuche gezeigt hatten, daß Benzaldehyd mit der Acetylverbindung des Amino-acetaldehyd-diäthylacetals (II) nach *Knövenagel* zum α-Acetamido-zimtaldehyd (III) kondensierbar war,

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] Österr. Patent angemeldet.

haben wir in Analogie dazu p-Nitrobenzaldehyd mit dem N-Acetaminoacetaldehyd-diäthylacetal umgesetzt.

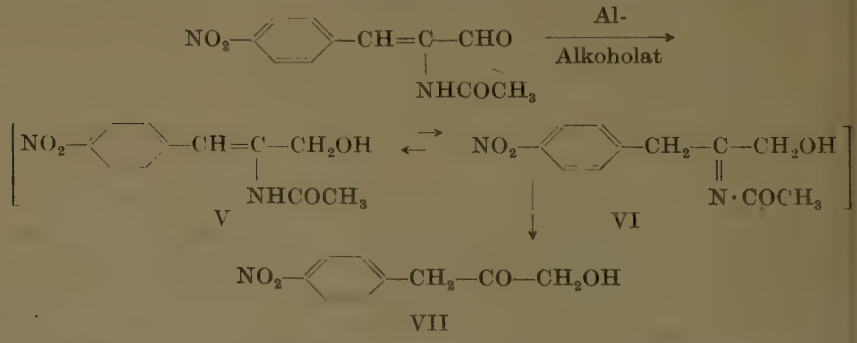


II

III: R = H
IV: R = NO_2

Da der dem Acetal entsprechende freie Aldehyd nicht beständig, die Kondensation jedoch nur beim Vorhandensein einer freien Carbonylgruppe durchführbar ist, mußte das Acetal aufgespalten werden; dies wurde dadurch erreicht, daß das Acetal mit p-Nitrobenzaldehyd in Eisessig in der Wärme bei Gegenwart von Piperidin kondensiert wurde. Wir erhielten dann in befriedigender Ausbeute den α-Acetamido-p-nitrozimtaldehyd (IV) als kristallisierte Verbindung, welche mit p-Nitrophenylhydrazin sofort ein orangerotes Hydrazon liefert.

Dieser Aldehyd sollte nun nach *Meerwein-Ponndorf* mit Al-Isopropylat zum entsprechenden ungesättigten Alkohol (V) reduziert werden; dieser Alkohol schien uns das gegebene Ausgangsmaterial für eine neue Synthese des Chloromycetins. Zu unserer Überraschung erhielten wir nur mit frisch destilliertem Al-Alkoholat und in schlechter Ausbeute eine Verbindung, der vielleicht die folgende Konstitution zukommt (VII):



Diese Reaktion scheint über die tautomere Form eines N-substituierten Ketimids (VI) zu verlaufen. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wurde kürzlich auch von *C. F. Huebner* und *C. R. Scholz*[2] beschrieben; diese Autoren erhielten bei der Hydrolyse von α-Dichloracetamido-p-nitrozimtsäure unter Abspaltung der substituierten α-Amidogruppe p-Nitrophenyl-brenztraubensäure.

Dieses vermutliche p-Nitrophenyl-acetol (VII) gibt mit p-Nitro-

[2] J. Amer. chem. Soc. **73**, 2089 (1951).

phenylhydrazin in der Wärme einen Niederschlag von nicht definierter Zusammensetzung.

Die Reduktion des α-Acetamido-p-nitrozimtaldehyds (IV) zum gesättigten Alkohol (VIII) konnte nun nur, wollte man nicht mit dem teuren und an dieser Stelle Nebenreaktionen verursachenden $LiAlH_4$[3] arbeiten, auf fermentativem Wege durchgeführt werden. Tatsächlich haben wir den Aldehyd in Rohrzuckerlösung 2 bis 3 Tage mit obergäriger Hefe vergoren und konnten nach Filtration des Hefebreies über Kieselgurpapier und nachfolgender Extraktion in guter Ausbeute das D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-propanol-1 (VIII) erhalten. Interessanterweise war dieser Versuch trotz einer sehr großen Anzahl unter den verschiedensten Bedingungen angestellter Gärungen, bei denen Hefekonzentration, Temperatur, Zeit und pH variiert wurden, nicht reproduzierbar. Bei allen später durchgeführten Hydrierungen wurde nämlich immer ein Substanzgemisch erhalten, welches aus D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-propanol-1 (VIII) und D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-propanol-1 (IX) bestand. Zur Erklärung dieses sonderbaren Verhaltens bei der Hydrierung können wir nur annehmen, daß bei den ersten Reduktionsversuchen eben eine Hefe vorlag, welche reduzierte, ohne dabei umzulagern; Untersuchungen darüber sind noch im Gange.

Daß bei der fermentativen Reduktion des 3-p-Nitro-α-acetamido-zimtaldehyds neben dem entsprechenden gesättigten Alkohol (VIII) 3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-propanol-1 (IX) entstand, also während der Hydrierung teilweise Umlagerung der Acetamidogruppe von Stellung 2 des Propangerüstes nach Stellung 3 erfolgte, konnte, wie im folgenden näher ausgeführt wird, bewiesen werden.

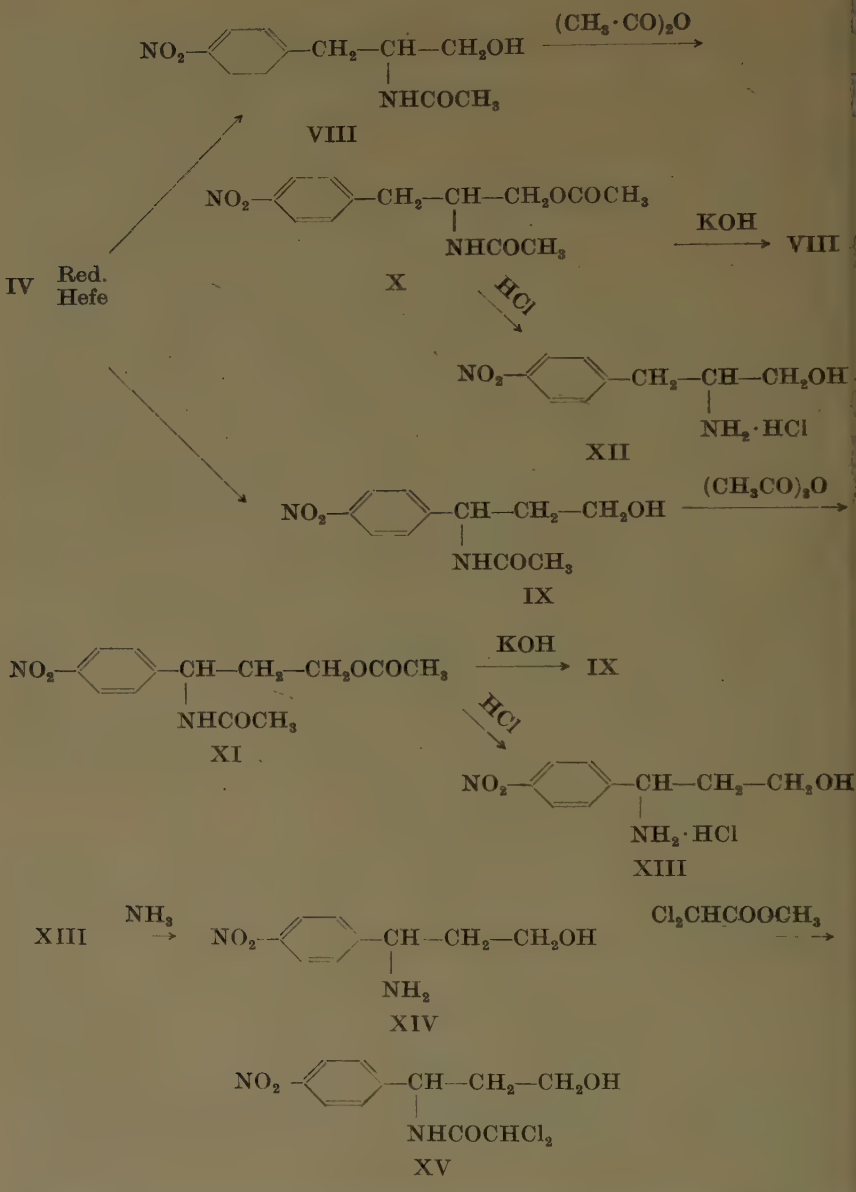
Bei der Aufarbeitung unseres ersten Gäransatzes erhielten wir D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-propanol-1 mit dem Schmp. 133°, das nach dem Acetylieren mit Acetanhydrid die O,N-Diacetylverbindung (X) des optisch inaktiven p-Nitrophenyl-alaninols vom Schmp. 161° ergab. Dieses Diacetat lieferte bei der Verseifung mit verdünnter Salzsäure das Hydrochlorid (XII) des D,L-p-Nitrophenyl-alaninols mit dem Schmp. 179 bis 180°; wurde dieses Hydrochlorid reacetyliert, so entstand wieder das O,N-Diacetat des D,L-p-Nitrophenyl-alaninols (X) vom Schmp. 161°. Während diese Versuche durchgeführt wurden, erhielten wir Kenntnis von Arbeiten *G. Carraras* und Mitarbeiter[4], *S. M. Rebstocks* und Mitarbeiter[5] sowie *A. Dornows* und *G. Winters*[6], die auf völlig anderem

[3] Anmerkung bei der Korrektur: Beim Versuch, den p-Nitro-α-acetamido-zimtaldehyd (IV) mit der berechneten Menge $LiAlH_4$ in der Kälte zu reduzieren, wurde gleichfalls p-Nitrophenyl-acetol erhalten.

[4] Gazz. chim. Ital. **80**, 709 (1950).

[5] J. Amer. chem. Soc. **73**, 3670 (1951).

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **84**, 307 (1951).



Wege die Diacetylverbindung des D,L-p-Nitrophenyl-alaninols mit dem Schmp. 151° und dessen Hydrochlorid mit dem Schmp. 179 bis 180° hergestellt hatten. Da unsere Schmelzpunkte von denen der deutschen Autoren immerhin etwas nach oben abwichen, mußten wir aus Gründen der exakten Identitätsbestimmung ihre Angaben nacharbeiten. Wir

hatten D,L-Phenylalaninol acetyliert und nitriert und hierbei einen Körper erhalten, der den nicht ganz scharfen Schmp. 156 bis 158° zeigte. Im Gemisch mit unserem D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-1-acetoxypropan (X) vom Schmp. 161° trat keine Depression auf. Das Hydrochlorid des D,L-p-Nitrophenylalaninols vom Schmp. 179 bis 180° zeigte sich mit p-Nitrophenylalaninol-hydrochlorid, das uns Herr Prof. *Dornow* in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken, gleichfalls identisch.

Während bei der Nitrierung des D,L-Phenylalaninol-diacetats wahrscheinlich durch Spuren von isomeren Substanzen der Schmelzpunkt des entstandenen Nitrokörpers etwas herabgedrückt wird, besitzt die auf dem zuerst von uns beschriebenen Wege dargestellte Diacetylverbindung des D,L-p-Nitrophenyl-alaninols den höheren Schmp. von 161°.

Bei den übrigen Gäransätzen, bei denen gleichfalls mit Bäckereihefe wie beim ersten fermentativen Reduktionsversuch oder mit frischer Ansatzhefe bei Gegenwart oder Abwesenheit von Nährsalzen hydriert wurde, fiel nach der Aufarbeitung eines solchen Ansatzes eine ölige, äußerst schwer zur Kristallisation zu bringende Verbindung an, die einen Schmp. von 110 bis 130° zeigte. Es war dies das Gemisch von D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-propanol-1 (VIII) und D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamidopropanol-1 (IX). Zur Trennung der beiden Verbindungen haben wir das Gemisch mit Essigsäureanhydrid acetyliert und das Gemisch der beiden Diacetate mit dem Schmp. 161 bis 185° erhalten. Durch Umlösen aus Methanol läßt sich leicht das D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-1-acetoxypropan (XI) vom Schmp. 185 bis 186° abtrennen. Aus den Mutterlaugen kann durch etwas mühevolleres Umlösen aus Benzol D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-1-acetoxypropan (X) vom Schmp. 161° isoliert werden.

Das Diacetat vom Schmp. 185 bis 186° gibt beim Verseifen mit verd. Salzsäure das Hydrochlorid (XIII) des D,L-3-p-Nitrophenyl-3-amino-propanol-1 vom Schmp. 195°, das nach der Reacetylierung wieder ein Diacetat (XI) vom Schmp. 185 bis 186° liefert. Die Verseifung dieses Diacetats mit verd. Lauge ergibt D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-propanol-1 vom Schmp. 134° (IX), wie es nach der Gärung des Zimtaldehyds (IV) im Gemisch mit dem isomeren D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-propanol-1 (VIII) vom Schmp. 133° vorliegt. Verseifung des D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-propanol-1 mit verd. Salzsäure liefert abermals das bereits beschriebene Hydrochlorid des D,L-3-p-Nitrophenyl-3-aminopropanol-1 vom Schmp. 195° (XIII), das nach Umsatz mit Ammoniak D,L-3-p-Nitrophenyl-3-aminopropanol-1 (XIV) mit dem unscharfen Schmp. 120 bis 123° ergibt. Wird nun dieses Amin mit Dichloressigsäuremethylester umgesetzt, so resultiert hieraus D,L-3-p-Nitrophenyl-3-dichloracetamido-propanol-1 (XV) vom Schmp. 146 bis

148°. Die biologische Aktivität dieser Verbindung wird zur Zeit geprüft und wir werden zu gegebener Zeit darüber berichten.

Die Elementaranalyse und die physikalischen Daten des D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-1-acetoxypropans vom Schmp. 185° (XI) und des D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-1-acetoxypropans vom Schmp. 158° (X) zeigten also, daß die beiden Verbindungen Stellungsisomere sind. Da jedoch ein strenger Konstitutionsbeweis durch Abbau in unserem Falle nur sehr schwer zu erbringen ist, wurde von den beiden Verbindungen ein Ultrarotspektrum aufgenommen, wofür wir Herrn Dr. *H. Tschamler* an dieser Stelle bestens danken.

Die Aufnahmen wurden mit einem Infrared-Spectrometer der Firma *Perkin-Ellmer* (Mod. 12 C) mit Natriumchloridprisma (3 bis 15 μ) und automatischer Spaltveränderung gemacht.

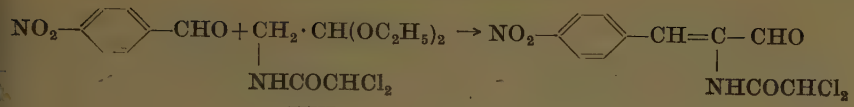
Aus den beiden Aufnahmen lassen sich eine Reihe von Banden den in beiden Molekeln vorhandenen speziellen Gruppen zuordnen: wie die NO_2-Gruppe bei 6,4 bis 6,7 μ und 7,3 bis 7,7 μ, die Dehnfrequenz der NH-Gruppe bei 3,05 μ, die Dehnfrequenz der aromatischen CH-Gruppen bei 3,25 μ, die Dehnfrequenz der C=O-Gruppe bei 5,8 μ, die Dehnfrequenzen der C=C-Gruppen im aromatischen Ring bei 6,1 μ, 6,2 bis 6,3 μ und 6,6 bis 6,7 μ. Weiters sind in beiden Ultrarotspektren die symmetrischen H—C—H-Knickschwingungen der CH_3-Gruppe bei 7,25 bis 7,27 μ und die C—O—C-Dehnfrequenz in der Estergruppe bei 9,0 μ zu erkennen.

Differenzen der in beiden Aufnahmen auftretenden Banden bzw. ihrer Intensitäten, soweit sie aus diesen qualitativen Aufnahmen ablesbar sind, zeigen sich bei 7,65 μ, 8,45 μ, 9,03 μ, 9,61 μ, 9,80 μ, 11,7 μ, 12,1 μ, 13,5 μ. Über die bereits angeführten experimentellen Daten hinaus zeigen die Ultrarotspektren, daß die vorliegenden Verbindungen wohl weitgehend ähnliche Struktur besitzen, jedoch nicht identisch sind.

Daß bei der Reduktion des α-Acetamido-p-nitro-zimtaldehyds (IV) mit gärender Hefe nicht mehr ein substituierter p-Nitrozimtalkohol, sondern Dihydrozimtalkohole entstanden sind, geht nicht nur aus den analytischen Daten, sondern auch daraus hervor, daß die Diacetylverbindungen (X) und (XI) der Alkohole (VIII) und (IX) alkalische Kaliumpermanganatlösung auch in der Hitze nicht zu entfärben vermögen.

Durch Verseifung des bei der Hefereduktion anfallenden D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-propanol-1 kann man also D,L-p-Nitrophenylalaninol herstellen, das nach Umsatz mit Dichloressigsäuremethylester D,L-Desoxy-chloromycetin ergibt.

Dieser Syntheseweg läßt sich wesentlich kürzen, wenn es gelingt, p-Nitrobenzaldehyd mit der N-Dichloracetylverbindung des Aminoacetaldehyd-diäthylacetals (XVI) umzusetzen.



XVI XVII

Das erforderliche Acetal (XVI) entsteht in quantitativer Ausbeute beim Stehenlassen von Aminoacetal mit Dichloressigsäuremethylester.

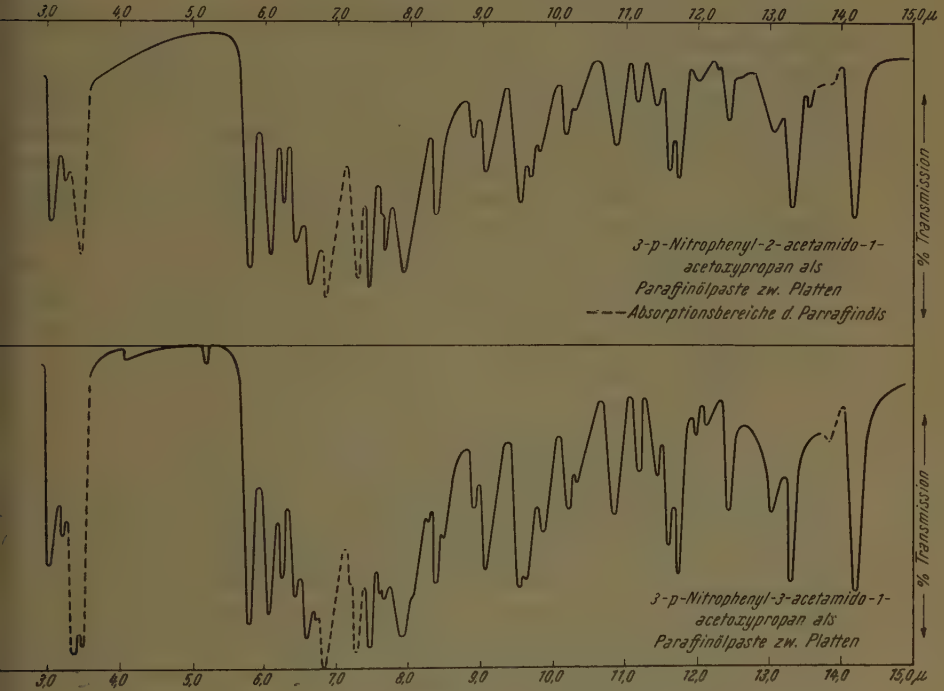
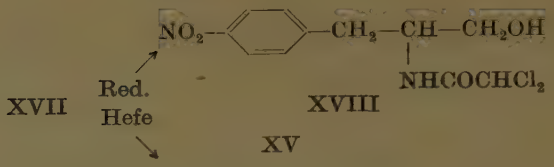

3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 μ
% Transmission
3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-1-acetoxypropan als Paraffinölpaste zw. Platten
– – – Absorptionsbereiche d. Paraffinöls
3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-1-acetoxypropan als Paraffinölpaste zw. Platten
% Transmission
3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0 10,0 11,0 12,0 13,0 14,0 15,0 μ

Abb. 1.

Der Umsatz dieses Acetals mit p-Nitrobenzaldehyd unter den Bedingungen des N-Acetylanalogen verlief trotz Variation der Versuchsbedingungen mit Ausbeuten von nur 20 bis 25% d. Th. Der erhaltene α-Dichloracetamido-p-nitrozimtaldehyd (XVII) war bereits sehr schwach biologisch wirksam und zeigte mit 1000 Gamma/ml eine teilweise Hemmung von Shigella sonnei. Mit p-Nitrophenylhydrazin bildet der Aldehyd ein sehr schwerlösliches Hydrazon.

Die fermentative Reduktion dieses Aldehyds wieder unter denselben Bedingungen, wie wir sie bei der Reduktion der N-Acetylverbindung eingehalten haben, ergab in guter Ausbeute D,L-Desoxychloromycetin (XVIII), welches nach wiederholtem Umlösen von 152 bis 156° schmolz.



Im Gemisch mit D,L-3-p-Nitrophenyl-3-dichloracetamido-propanol-1 (XV) vom Schmp. 146 bis 148° trat Schmelzpunktsdepression auf. Aus den Mutterlaugen konnte eine niedrigschmelzende Fraktion (131 bis 145°) isoliert werden, die die gleiche biologische Aktivität wie Desoxychloromycetin besitzt, sicherlich aber ein Gemisch von D,L-Desoxychloromycetin (XVIII) und D,L-3-p-Nitrophenyl-3-dichloracetamido-propanol-1 (XV) darstellt. D,L-Desoxychloromycetin zeigte die bereits eingangs angegebene bakteriostatische Wirkung. Das gleichfalls von *A. Dornow* und Mitarbeiter[6] beschriebene D,L-N-Dichloracetyl-p-nitrophenyl-alaninol besitzt den Schmp. 154 bis 156°.

Für die Austestung unserer Verbindungen an Kulturen von Shigella sonnei möchten wir Herrn *H. Eibl* vom Sero-Therapeutischen Institut in Wien herzlich danken.

Experimenteller Teil[7].

N-Acetamino-acetaldehyd-diäthylacetal (II).

10 g Aminoacetal wurden unter Kühlung mit 8,5 ml Essigsäureanhydrid vermischt und 2 Tage stehen gelassen; das Reaktionsprodukt wurde sodann mit Alkohol aufgenommen, der überschüssige Essigester im Wasserstrahlvak. vertrieben und das erhaltene Öl bei 0,1 Torr destilliert. In quantitativer Ausbeute geht bei 100° Luftbadtemp. das Acetal als farbloses Öl über.

$C_8H_{17}O_3N$. Ber. N 7,99. Gef. N 8,05.

p-Nitrophenylhydrazon des N-Acetyl-aminoacetaldehyds. N-Acetamino-acetaldehyd-diäthylacetal ergibt nach kurzem Erwärmen mit Eisessig am Wasserbad nach dem Versetzen mit einer gesättigten Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 30%iger Essigsäure einen gelben Niederschlag. Das Hydrazon schmilzt nach Umlösen aus Alkohol von 202 bis 204° u. Zers.

$C_{10}H_{12}O_3N_4$. Ber. N 23,72. Gef. N 23,69.

α-Acetamido-zimtaldehyd (III).

1 g frisch destillierter Benzaldehyd, 1,8 g N-Acetamino-acetaldehyd-diäthylacetal wurden mit 10 ml Eisessig und 5 Tropfen Piperidin 15 Min. im Ölbad zum Sieden erhitzt und 2 Tage im Dunkeln stehen gelassen. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvak., die übrigen flüchtigen Bestandteile im Vak. der Ölpumpe bis zu einer Luftbadtemp. von 140° entfernt

[7] Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Der dunkle gummiartige Rückstand wog 1,5 g und kristallisierte aus wenig Methanol-Äther nach Anreiben und längerem Stehen im Eis. Durch Destillation kleiner Substanzmengen bei 0,005 Torr konnte die Verbindung als farbloses, bald kristallisierendes Öl vom Schmp. 131° erhalten werden. Der α-Acetamido-zimtaldehyd ist in heißem Wasser und Alkohol gut, in Äther schwer löslich.

$C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. C 69,82, H 5,86. Gef. C 69,71, H 5,99.

α-Acetamido-p-nitrozimtaldehyd (IV).

Ein Gemisch aus 1,5 g p-Nitrobenzaldehyd, 1,8 g N-Acetamino-acetaldehyd-diäthylacetal und 15 ml Eisessig wurden mit 3 Tropfen Piperidin versetzt und 10 Min. im Ölbad (zirka 140°) mit aufgesetztem Rückflußkühler erhitzt; der Kolbeninhalt war nach dieser Zeit dunkelbraun geworden. Nach abermaligem Zusatz von 3 Tropfen Piperidin ließ man verschlossen über Nacht stehen. Als nach Entfernung des Eisessigs im Wasserstrahlvak. der verbleibende dicke Sirup mit etwas Methanol versetzt wurde, begann die Substanz rasch zu kristallisieren, was öfters auch bereits schon beim Abdampfen des Eisessigs der Fall war. Aus Methanol umgelöst, erhält man den α-Acetamido-p-nitrozimtaldehyd in hellgelben Nadeln vom Schmp. 204°. Ausbeute 35 bis 40%.

$C_{11}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 56,41, H 4,30, N 11,96.
Gef. C 56,36, H 4,36, N 12,08.

p-Nitrophenylhydrazon des α-Acetamido-p-nitrozimtaldehyds.

Der in Essigsäure gelöste und mit Wasser auf eine Gesamtsäurekonzentration von 50% gebrachte Aldehyd wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 30%iger Essigsäure versetzt; das Hydrazon fiel alsbald in orangeroten Nadeln aus, welche nach dem Absaugen und Waschen des Niederschlages den Schmp. 262 bis 265° u. Zers. zeigten.

$C_{17}H_{15}O_5N_5$. Ber. N 18,96. Gef. N 18,62.

Reduktion des α-Acetamido-p-nitrozimtaldehyds nach Meerwein-Ponndorf. 0,5 g Aldehyd wurden zu einer Lösung von 0,3 g Al-Isopropylat in 25 ml absol. Isopropanol in einer für diese Reaktionen üblichen Apparatur zugesetzt und bei einer Ölbadtemp. von 115° 14 Stdn. erwärmt. Der Kolbeninhalt hatte sich während dieser Zeit rot gefärbt; nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Isopropanols unter gewöhnlichem Druck, der letzten Reste im Wasserstrahlvak., wurde der Rückstand mit Wasser zersetzt, mit wenig verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Essigester wiederholt ausgeschüttelt. Dieser Extrakt ergab nach dem Entsäuern mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. ein teilweise kristallisiertes Öl; dieses wurde in kleinen Portionen im Hochvak. destilliert. Nach dem Abtrennen eines Vorlaufes wurde die bei 120 bis 140° Luftbadtemp. übergehende Fraktion isoliert; sie erstarrte alsbald und schmolz dann von 105 bis 109°. Umlösen aus Methanol-Äther-wenig Petroläther erhöhte den Schmp. auf 111 bis 112°; die Verbindung (VII) ist schwach gelb gefärbt.

$C_9H_9O_4N$. Ber. C 55,10, H 4,63, N 7,14.
Gef. C 55,44, 55,29, H 4,65, 4,78, N 6,94.

Reduktion des p-Nitro-α-acetamido-zimtaldehyds mit $LiAlH_4$. 0,3 g p-Nitro-α-acetamido-zimtaldehyd wurden in 30 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst;

unter Kühlung und Rühren wurden 50 mg $LiAlH_4$ (berechnet für zwei Mole + 10% Überschuß) zugegeben. Nach einer Stunde wurde mit einigen Tropfen Wasser zersetzt, filtriert, nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der Rückstand wurde wie oben angegeben, weiterverarbeitet. Die erhaltene Substanz schmolz von 111 bis 112° und gab im Gemisch mit dem bei der Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* erhaltenen p-Nitrophenylacetol keine Depression.

D,L-N-Acetyl-p-nitrophenyl-alaninol (VIII).

Die fermentativen Reduktionen des α-Acetamido-p-nitrozimtaldehyds wurden sowohl mit Bäckereihefe ohne Zusatz von Nährsalzen als auch mit vollkommen frischer Ansatzhefe der Firma *Mautner-Markhof* beiGegenwart von Nährsalzen durchgeführt. Die Ausbeuten an reinem D,L-N-Acetyl-p-nitrophenyl-alaninol, welches bei unserem ersten Gärversuch, der nicht mehr reproduziert werden konnte, erhalten wurde, waren die gleichen, wie die bei allen folgenden Reduktionsversuchen erhaltenen Gemische von D,L-N-Acetyl-p-nitrophenyl-alaninol (VIII) und D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamidopropanol-1 (IX).

Reduktion mit Bäckereihefe ohne Nährsalze.

In eine sterilisierte Lösung von 50 g Rohrzucker in 200 ml Leitungswasser wurden 30 g Bäckereihefe eingetragen und angären gelassen; in den heftig gärenden Ansatz wurden unter starkem Rühren 0,5 g α-Acetamido-p-nitrozimtaldehyd gegeben, wobei die Temp. während der 2 Tage aufrechterhaltenen Gärung zwischen 26° und 28° gehalten wurde. Beim Nachlassen der Gärung wurde nochmals eine gärende Hefelösung obiger Zusammensetzung zugefügt. Am Ende der Reaktion stellte sich das pH ~ 4 ein. Durch Zentrifugieren konnte die Hefe entfernt werden, die verbleibende gelbe Lösung wurde im Extraktor mit einem Gemisch von Äther und Essigester ausgezogen; der mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschene Extrakt hinterließ nach dem Abdampfen im Vak. ein helles dickliches Öl, das nach einigem Stehen kristallisierte. Rohausbeute 80% d. Th. Nach dem Umlösen aus Methanol-Äther unter Verwendung von Tierkohle resultierte das D,L-N-Acetyl-p-nitrophenyl-alaninol mit dem Schmp. 133°. Die Verbindung war optisch inaktiv.

$C_{11}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 11,76. Gef. N 11,40.

D,L-O,N-Diacetyl-p-nitrophenyl-alaninol, D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-1-acetoxy-propan (X).

D,L-N-Acetyl-p-nitrophenyl-alaninol vom Schmp. 133° wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid über Nacht stehen gelassen. Sobald das überschüssige Anhydrid durch Versetzen mit Eiswasser zersetzt war, wurde die Lösung mit Äthylacetat ausgeschüttelt, mit $NaHCO_3$-Lösung entsäuert, getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abgedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte sofort auf Zusatz von wenig Methanol. Aus Methanol mehrmals umgelöst, schmilzt das Diacetat bei 161°.

$C_{13}H_{16}O_5N_2$. Ber. N 10,00. Gef. N 9,75.

Zur Bestimmung der Identität wurde nach den Angaben von *A. Dornow* D,L-Phenyl-alaninol acetyliert und nitriert. Das D,L-p-Nitrophenyl-alaninol-diacetat schmolz nach wiederholtem verlustreichem Umlösen aus Methanol

von 156 bis 158°. Im Gemisch mit dem Diacetat vom Schmp. 161° trat keine Depression auf.

Verseifung des D,L-O,N-Diacetyl-p-nitrophenyl-alaninols mit Salzsäure. 50 mg der Diacetylverbindung vom Schmp. 161° wurden mit 4 ml 5%iger HCl $1^1/_2$ Stdn. am siedenden Wasserbad verseift. Das entstandene Hydrochlorid (XII) schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol-Äther von 179 bis 180° und zeigte mit D,L-O,N-Diacetyl-p-nitrophenyl-alaninol von *Dornow* keine Schmelzpunktsdepression.

Reacetylierung des D,L-p-Nitrophenyl-alaninol-hydrochlorids. Das bei der obigen Verseifung erhaltene Hydrochlorid vom Schmp. 179 bis 180° wurde mit 2 ml Acetanhydrid und 50 mg geschmolzenem Natriumacetat 1 Std. am lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt, mit Eis zersetzt und vorsichtig mit Natriumkarbonatlösung neutralisiert; es entstand eine Fällung, welche abgesaugt wurde. Diese Diacetylverbindung schmolz bei 161° und war mit D,L-O,N-Diacetyl-p-nitrophenyl-alaninol identisch.

Verseifung des D,L-O,N-Diacetyl-p-nitrophenyl-alaninols mit verd. Kalilauge. 100 mg der Diacetylverbindung vom Schmp. 161° wurden mit 15 ml n/10 KOH am Wasserbad vorsichtig durch Erwärmen in Lösung gebracht und über Nacht stehen gelassen; nach dem Neutralisieren mit verdünnter Essigsäure wurde mit Äthylacetat extrahiert, die Lösung getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abgedampft. Das zurückbleibende D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-propanol-1 (VIII) schmolz nach dem Umlösen von 132 bis 133°.

Reduktion mit Ansatzhefe bei Gegenwart von Nährsalzen. *D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-propanol-1 (VIII) und D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-propanol-1 (IX).*

Eine sterilisierte Lösung von 120 g Rohrzucker in 1000 ml Leitungswasser, 11 g $(NH_4)_2SO_4$, 1,7 g $(NH_4)_2HPO_4$ wurden mit verd. Schwefelsäure auf pH 4,5 bis 4,8 eingestellt; hierauf gab man 20 ml Hefebrei zu und trug unter starkem Rühren 1 g α-Acetamido-p-nitrozimtaldehyd ein. Die Temp. war dieselbe wie beim obigen Gärversuch; nach $2^1/_2$ Tagen wurde die Lösung über Kieselgurpapier filtriert, das klare Filtrat mit Äther-Äthylacetat extrahiert, der Extrakt mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, getrocknet und im Vak. abgedampft. Es hinterblieb ein heller, schwer kristallisierender Sirup, der 0,9 g wog. Durch Anreiben mit Chloroform-Äther konnte schließlich ein Kristallisat erhalten werden, das von 110 bis 130° schmolz. Zur Auftrennung dieses Substanzgemisches wurden die vorliegenden Alkohole durch Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Essigsäureanhydrids verblieb eine Kristallmasse, welche von 158 bis 184° schmolz. Durch mehrmaliges Umlösen aus Methanol konnte D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-1-acetoxy-propan (XI) vom Schmp. 185 bis 186° in schwach gelblichweißen Nadeln erhalten werden.

$C_{13}H_{16}O_5N_2$. Ber. C 55,70, H 5,75, N 10,00.
Gef. C 55,45, H 5,81, N 10,50.

Aus den methanol. Mutterlaugen wurde durch oftmaliges Umlösen aus Benzol D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-1-acetoxy-propan (X) vom Schmp. 158 bis 160° erhalten. Die Ausbeuten an beiden Verbindungen waren wechselnd. Die UV-Absorptionsspektren (λmax, min) von D,L-3-p-Nitrophenyl-2-acetamido-1-acetoxy-propan und D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-1-acetoxy-propan waren erwartungsgemäß praktisch identisch.

Verseifung des D,L-O,N-3-p-Nitrophenyl-3-amino-propanol-1-diacetats. 50 mg der Diacetylverbindung (XI) vom Schmp. 185 bis 186° wurden, wie bereits beim Isomeren beschrieben, mit 5%iger HCl verseift und aufgearbeitet. Das aus Alkohol-Äther umkristallisierte Hydrochlorid schmolz bei 195°.

$C_9H_{12}O_3N_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 15,24. Gef. Cl 15,03.

Reacetylierung des D,L-3-p-Nitrophenyl-3-amino-propanol-1-hydrochlorids. Wurde das bei der Verseifung erhaltene Hydrochlorid (XIII) vom Schmp. 195°, wie bereits beschrieben, mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat acetyliert, so entstand eine Verbindung, die nach dem Umlösen aus Methanol von 185 bis 186° schmolz. Der Mischschmp. mit D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-1-acetoxy-propan (XI) vom Schmp. 185 bis 186° zeigte keine Depression.

D,L-3-p-Nitrophenyl-3-amino-propanol-1 (XIV).

Das bei obiger Verseifung mit Salzsäure erhaltene Hydrochlorid vom Schmp. 195° ergab nach Umsatz mit verd. Ammoniak und Ausschütteln der wäßr. Lösung mit Äthylacetat D,L-3-p-Nitrophenyl-3-amino-propanol-1, das selbst nach öfterem Umlösen einen unscharfen Schmp. 120 bis 123° zeigte.

D,L-3-p-Nitrophenyl-3-dichloracetamido-propanol-1 (XV).

200 mg des Aminoalkohols vom Schmp. 120 bis 123° wurden mit 10 ml Dichloressigsäuremethylester 1 Std. am Wasserbad erhitzt. Nach dem Vertreiben des Esters im Vak. erhält man nach dem Umlösen aus Wasser D,L-3-p-Nitrophenyl-3-dichloracetamido-propanol-1 vom Schmp. 146 bis 148°.

$C_{11}H_{12}O_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 23,08. Gef. Cl 22,94.

Verseifung des D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-1-acetoxy-propans mit verd. Kalilauge. 100 mg der Diacetylverbindung vom Schmp. 185 bis 186° wurden mit 10 ml n/10 KOH in der bereits beschriebenen Weise verseift. Nach der Aufarbeitung wurde D,L-3-p-Nitrophenyl-3-acetamido-propanol-1 (IX) vom Schmp. 134° erhalten.

$C_{11}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 55,45, H 5,92, N 11,76.
Gef. C 55,68, H 5,94, N 11,96.

N-Dichloracetyl-amino-acetaldehyd-diäthylacetal (XVI).

Äquimolekulare Mengen von frisch destilliertem Aminoacetal und Dichloressigsäuremethylester wurden unter Kühlung vereinigt und 2 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach dem Erwärmen der Substanz am Wasserbad im Vak. verbleibt eine Verbindung, welche beim Abkühlen zu einem Kristallbrei erstarrt. Aus Äther-Petroläther umgelöst, schmilzt das Acetal bei 56°. Zur Analyse wurde im Vak. einer Ölpumpe destilliert. Die Verbindung geht bei zirka 100° Luftbadtemp. als farbloses, beim Animpfen erstarrendes Öl über.

$C_8H_{15}O_3NCl_2$. Ber. C 39,36, H 6,19.
Gef. C 39,72, 39,63, H 6,16, 6,15.

p-Nitrophenylhydrazon des N-Dichloracetyl-amino-acetaldehyds.

N-Dichloracetyl-amino-acetaldehyd-diäthylacetal ergibt beim kurzen Erwärmen mit Eisessig am Wasserbad nach dem Versetzen mit einer gesättigten

Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 30%iger Essigsäure einen gelben Niederschlag. Das entstandene Hydrazon schmilzt von 172 bis 175° u. Zers.

$C_{10}H_{10}O_3N_4Cl_2$. Ber. C 39,36, H 3,30.
Gef. C 39,94, 39,96, H 3,58, 3,62.

α-Dichloracetamido-p-nitro-zimtaldehyd (XVII).

4,48 g N-Dichloracetyl-amino-acetaldehyd-diäthylacetal, 2,78 g p-Nitrobenzaldehyd, 20 ml Eisessig und 5 Tropfen Piperidin wurden im Ölbad 20 Min. am Rückfluß erhitzt. In die noch warme Lösung ließ man 20 ml Wasser einfließen und dekantierte von dem sich hierbei abscheidenden Harz; nun wurden allmählich 30 ml Wasser zugesetzt und kristallisieren gelassen. Nach dem Waschen des abgeaugten Niederschlages mit Wasser und wenig Äther wird die anfänglich dunkle Substanz hell und stellt nach wiederholtem Umlösen aus Methanol-Äther schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 175° dar. Ausbeute 1,3 g. Der α-Dichloracetamido-p-nitrozimtaldehyd ist in Äther schwer, in heißem Methanol leicht löslich. Durch Wasserdampfdestillation der Mutterlaugen kann der nicht zum Umsatz gelangte p-Nitrobenzaldehyd zurückgewonnen und für neue Kondensationen verwendet werden.

$C_{11}H_8O_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 23,49. Gef. Cl 23,28.

p-Nitrophenylhydrazon. Das aus dem Aldehyd in üblicher Weise bereitete Hydrazon fällt nach dem Umlösen aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 253 bis 254° u. Zers. an.

$C_{17}H_{13}O_5N_5Cl_2$. Ber. Cl 16,18. Gef. Cl 16,01.

D,L-3-p-Nitrophenyl-2-dichloracetamido-propanol-1, D,L-Desoxychloromycetin (XVIII).

In eine sterilisierte Lösung von 500 ml Leitungswasser, 60 g Rohrzucker, 5,5 g Ammonsulfat und 0,85 g Diammoniumphosphat wurden unter starkem Rühren bei 26° bis 28° 10 ml frischer Ansatzhefe zugegeben und angären gelassen; in die stark gärende, auf pH 4,8 eingestellte Lösung brachte man 0,5 g α-Dichloracetamido-p-nitrozimtaldehyd. Zum Unterschied von den Lösungsbedingungen, wie sie bei der Reduktion der analogen N-Acetylverbindung beobachtet wurden, ging die N-Dichloracetylverbindung im Gärgemisch nur äußerst schwer in Lösung. Da nach 24 Stdn. die Gärintensität wesentlich zurückging, wurden abermals 5 ml Hefebrei zugefügt; nach insgesamt 2 Tagen wurde die fermentative Hydrierung abgebrochen, von der Hefe über Kieselgurpapier abfiltriert und das klare Filtrat im Extraktor mit Äthylacetat-Äther extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie beim Acetylanalogen. Das zuerst anfallende Öl kristallisierte aus Chloroform beim Stehenlassen im Eis und schmolz schließlich nach Umlösen aus Chloroform und Wasser von 152 bis 156°. Mit auf anderem Wege hergestelltem D,L-Desoxychloromycetin vom Schmp. 152 bis 156° trat keine Depression auf. Im Gemisch mit D,L-3-p-Nitrophenyl-3-dichloracetamido-propanol-1 vom Schmp. 146 bis 148° trat deutliche Schmelzpunktsdepression auf.

$C_{11}H_{12}O_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 23,08. Gef. Cl 22,71.

Aus den Mutterlaugen konnte eine Fraktion isoliert werden, die von 131 bis 145° schmolz. Sie besaß die gleiche biologische Aktivität wie D,L-Desoxychloromycetin, stellt aber sicherlich ein Gemisch von D,L-Desoxy-

chloromycetin mit D,L-3-p-Nitrophenyl-3-dichloracetamido-propanol-1 dar.

Die Bestimmung der bakteriostatischen Wirkung des α-Dichloracetamido-p-nitrozimtaldehyds (XVII) und des D,L-Desoxychloromycetins (XVIII) im Vergleich zu D(—)-threo-Chloromycetin wurde mit dem Stamm 50 von Shigella sonnei durchgeführt.

Als Nährmedium wurde ein „Trypticase Soy Broth" der Baltimore Biological Laboratory verwendet. Die Be mpfung des Nährbodens erfolgte mit 0,05 ml = $5 \cdot 10^7$ Keime pro 5 ml Nährboden. Nach 24 Stdn. war bei 37° C unter diesen Bedingungen bei Chloromycetin eine komplette Hemmung bei 10 Gamma/ml und eine teilweise Hemmung bei 5 Gamma/ml beobachtet worden, α-Dichloracetamido-p-nitrozimtaldehyd zeigte eine teilweise Hemmung bei 1000 Gamma/ml, während D,L-Desoxychloromycetin in einer Konzentration von 1000 Gamma/ml komplette und mit 300 Gamma/ml eine teilweise Hemmung des Bakterienwachstums bewirkte.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chem. Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Über Orthobenzotetraphenyldifurfuran.

2. Mitteilung[1]: Einige Derivate des 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons und des 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzols*.

Von

W. Limontschew.

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 2. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Die beiden Ausgangssubstanzen 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron und 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol wurden nach *O. Dischendorfer* und *W. Limontschew*[1] aus dem Orthobenzotetraphenyldifurfuran durch die oxydative Aufsprengung eines bzw. beider Furanringe und Verseifung der entstandenen Benzoate hergestellt. Das 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron gab bei seiner Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff unter milden Bedingungen das zitronengelbe 4-Brom-7-oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (I), das durch Acetylieren leicht in das farblose 4-Brom-7-acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron (II) übergeführt wurde. Durch die Oxydation von (II) mittels CrO_3 in Eisessig erhielt man einen der beiden theoretisch möglichen gemischten Essigsäure-Benzoesäure-Ester des 4-Brom-3,6-dibenzoyl-brenzkatechins, und zwar das farblose 5-Brom-2-acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (III), welches bei seiner sauren Verseifung das hellgelbe 5-Brom-2,3-dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol (IV) lieferte. Das farblose 5-Brom-2,3-acetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (V) bekam man aus IV durch Acetylierung. Ich versuchte aus IV durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Bombenrohr 2 Moleküle Wasser abzuspalten, um das 4-Brom-derivat des von *O. D.* und *W. L.* beschriebenen Dilaktons der Brenzkatechin-dizimtsäure-(3,6)[1] zu erhalten, was aber nicht gelang. Auch die analogen Versuche[2] in der

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

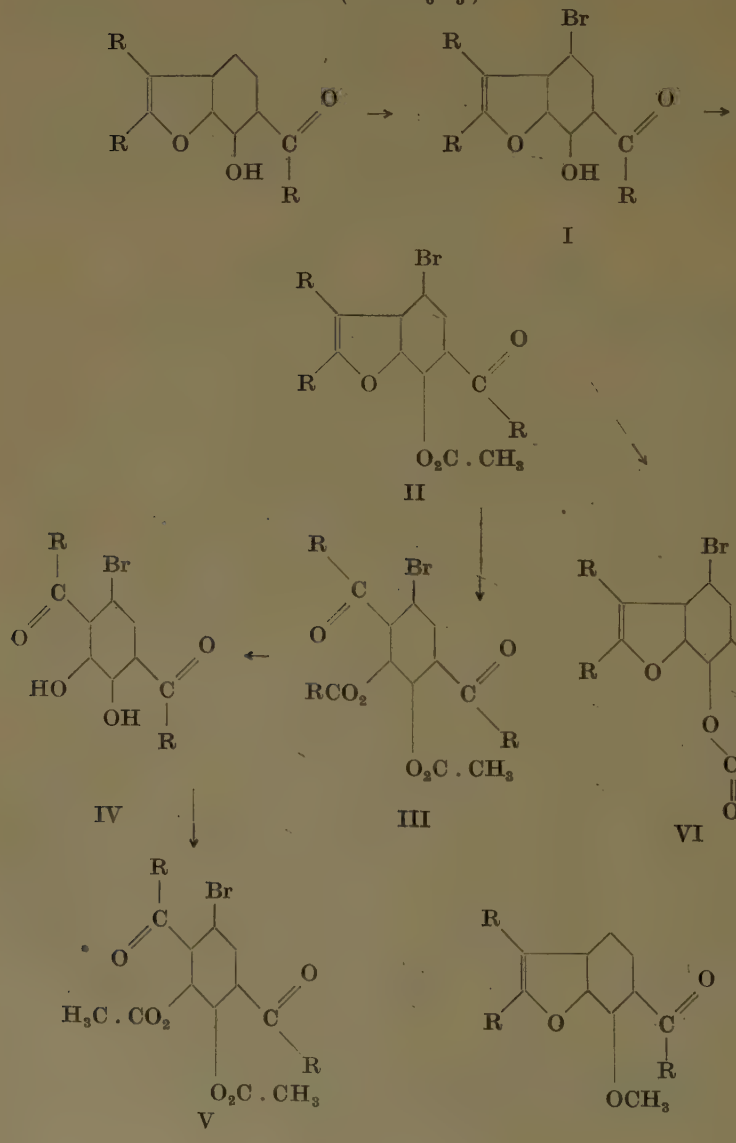
[1] 1. Mitteilung: Mh. Chem. **80**, 741 (1949).

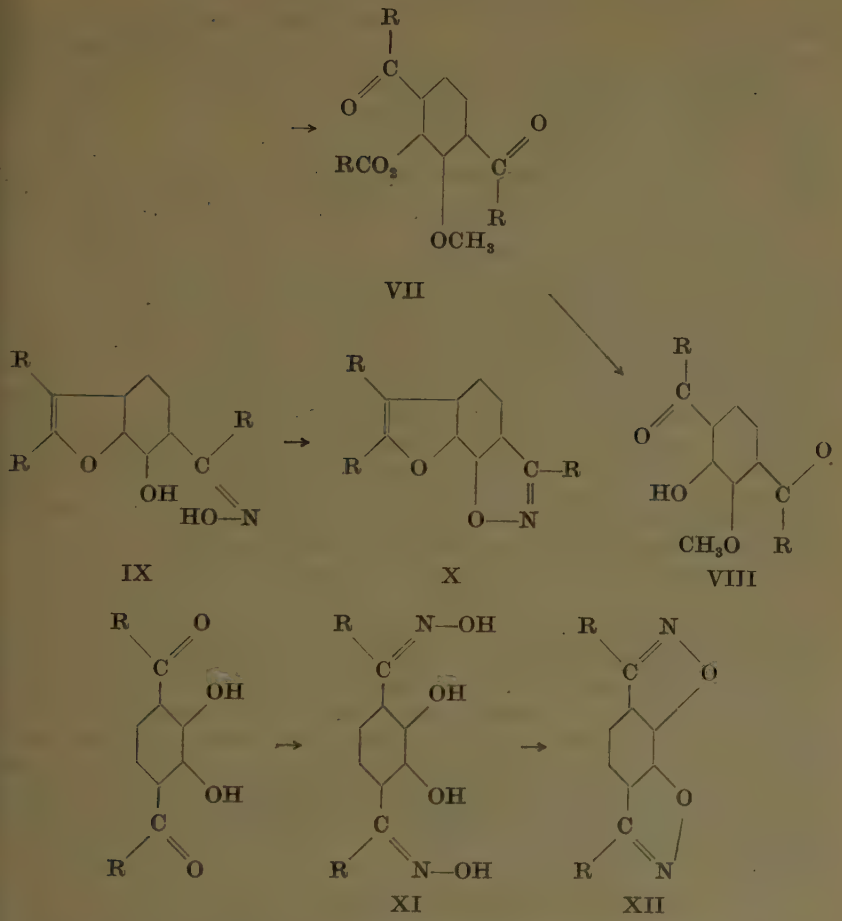
[2] *W. L.* und *O. D.*, Mh. Chem. **81**, 738 (1950).

Hydrochinonreihe verliefen erfolglos[2]. Dagegen gelang es leicht aus II unter denselben Bedingungen 1 Molekül Wasser abzuspalten und das 6-Brom-4,4′,5′-triphenyl-(furano-2′,3′:8,7-cumarin) (VI) in Form hellgelber Nadeln rein darzustellen.

Formelübersicht.

($R = C_6H_5$.)





VII

IX X VIII

XI XII

Das 7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurde durch Oxydation mit CrO_3 in das allerdings bisher nicht in kristallisiertem Zustande erhältliche 2-Methoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VII) übergeführt, das beim Verseifen mit kalter konz. Schwefelsäure das hellgelbe 2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-benzol (VIII) gab.

Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat läßt sich 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron in einer Lösung von Methylalkohol-Pyridin glatt in das Oxim des 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons (IX) überführen. Besonders für schwerlösliche Ketone ist diese Verwendung von Pyridin sehr vorteilhaft, da es nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Puffer wirkt und sich dadurch die Zugabe eines Puffers erübrigt. Wird IX in Eisessiglösung mit etwas Schwefelsäure behandelt, so erhält man das farblose 2,3,3′-Triphenyl-(isooxazolo-4′,5′:6,7-cumaron). Durch

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Pyridin auf 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol entstand das Dioxim XI, welches in gleicher Weise wie IX behandelt, unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser das farblose 3′,3″-Diphenyl-(diisooxazolo-4′,5′:1,2;4″,5″:4,3-benzol) XII lieferte.

Experimenteller Teil.

4-Brom-7-oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{27}H_{17}BrO_3$ (I).

0,5 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in 20 ccm CCl_4 gelöst, mit einer Lösung von 0,25 g Brom in 5 ccm CCl_4 versetzt und 36 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Der CCl_4 und das überschüssige Brom wurden am Wasserbade abdestilliert, der gelbe kristalline Rückstand mit wenig Alkohol gewaschen und 2mal aus Eisessig umkristallisiert. Die abgeschrägten zitronengelben langen Stäbchen schmolzen bei 183°[3].

$C_{27}H_{17}BrO_3$. Ber. C 69,09, H 3,65, Br 17,03. Gef. C 69,14, H 3,62, Br 16,96.

Kristalle auch aus $C_5H_{11}OH$, aus viel Ligroin sowie aus verd. C_5H_5N oder Aceton; l. lösl. in CS_2, $CHCl_3$, Ä. und C_6H_6; l. lösl. in alkohol. NaOH mit zitronengelber Farbe. Die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ tief rotbraun; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure in Rotbraun übergeht.

4-Brom-7-acetoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron $C_{29}H_{19}BrO_4$ (II).

0,5 g von I wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfr. CH_3COONa 1 Std. erhitzt. Aus wenig Eisessig oder Alkohol erhielt man farblose quaderförmige monokline Kristalle, oft stark verwachsen, vom Schmp. 168,5°. Die Schmelze entwickelt bei 240° lebhaft Gas.

$C_{29}H_{19}BrO_4$. Ber. C 68,09, H 3,75, Br 15,64. Gef. C 68,28, H 3,81, Br 15,70.

Quader aus $C_5H_{11}OH$, aus wenig Essigsäureanhydrid und aus verd. Aceton; l. lösl. in CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6, C_5H_5N und Essigester; lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. Im Licht der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper schwach gelblich.

5-Brom-2-acetoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{29}H_{19}BrO_6$ (III).

0,5 g von II wurden in 15 ccm gegen CrO_3 beständigem Eisessig heiß gelöst, binnen 30 Min. mit 0,2 g CrO_3 versetzt, noch 10 Min. gekocht und auf zirka 10 ccm eingeengt. Die ausgefallene Substanz wurde mit wenig Eisessig gewaschen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus wenig Eisessig und Alkohol erhielt man farblose viereckige Prismen mit rhombischen Umrissen, oft drusenartig verwachsen, die bei 169° schmolzen.

$C_{29}H_{19}BrO_6$. Ber. C 64,10, H 3,52, Br 14,71. Gef. C 64,23, H 3,68, Br 14,57.

Viereckige Prismen aus $C_5H_{11}OH$ und Ligroin; l. lösl. in CCl_4, C_6H_6, C_5H_5N, Ä. und Dioxan; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe.

5-Brom-2,3-dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{20}H_{13}BrO_4$ (IV).
(4-Brom-3,6-dibenzoyl-brenzkatechin.)

0,4 g von III wurden unter Rühren in der Kälte in 4 ccm konz. H_2SO_4 gelöst, die klare orangerote Lösung noch 5 Min. bei Zimmertemp. belassen

[3] Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

und in zirka 300 ccm Wasser gegossen. Der hellgelbe Niederschlag wurde mit Wasser sehr gut gewaschen und noch feucht aus wenig Alkohol umkristallisiert. Die hellgelben langen Nädelchen schmolzen bei 195,5°.

$C_{20}H_{13}BrO_4$. Ber. C 60,47, H 3,30, Br 20,12. Gef. C 60,29, H 3,33, Br 20,04.

Nädelchen aus wenig Ligroin, C_6H_6 oder CH_3OH; l. lösl. in den übrigen gebräuchlichen Lösungsm.; l. lösl. in 3%iger wäßr. KOH sowie in alkohol. KOH mit orangeroter Farbe; lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit gelboranger Farbe; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ intensiv grün.

5-Brom-2,3-acetoxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{24}H_{17}BrO_6$ (V).
(4-Brom-3,6-dibenzoyl-brenzkatechin-diacetat.)

0,3 g von IV wurden in 5 ccm Essigsäureanhydrid unter Zugabe von wasserfr. Natriumacetat 1 Std. am Drahtnetz erhitzt. Die farblose Lösung wurde mit zirka 5 ccm Wasser versetzt und die ausgefallene kristalline Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Man bekam farblose dicke Tafeln mit rhombischen Umrissen, die bei 149,5° schmolzen. Die Schmelze entwickelt bei 260° lebhaft Gas.

$C_{24}H_{17}BrO_6$. Ber. C 59,89, H 3,56, Br 16,60. Gef. C 60,03, H 3,52, Br 16,47.

Täfelchen aus $C_5H_{11}OH$, Ligroin und aus wenig Eisessig nach Einimpfen; z. l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit gelboranger Farbe.

6-Brom-4,4',5'-triphenyl-(furano-2',3' : 8,7-cumarin) $C_{29}H_{17}BrO_3$ (VI).

0,2 g von II (oder I) wurden mit 0,3 g Essigsäureanhydrid und 0,6 g wasserfr. Natriumacetat 2 Stdn. im Bombenrohr auf 230 bis 240° erhitzt. Die braune kristalline Masse wurde mit Wasser ausgekocht, mit viel Wasser und zum Schluß mit kaltem Eisessig gewaschen, getrocknet und bei 240° und 0,2 mm Hg in CO_2-Strom sublimiert. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig schmolzen die hellgelben Nadeln bei 274°.
$C_{29}H_{17}BrO_3$. Ber. C 70,60, H 3,47, Br 16,20. Gef. C 70,51, H 3,67, Br 16,10.
Nädelchen oder Stäbchen aus $C_5H_{11}OH$ und Essigsäureanhydrid; schw. lösl. in CH_3OH und C_2H_5OH; l. lösl. in C_5H_5N, C_6H_6, Dioxan und C_6H_5Cl; k. konz. H_2SO_4 löst allmählich mit gelber Farbe; l. lösl. in warm. alkohol. KOH mit gelber Farbe.

2-Methoxy-3-benzoyloxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{28}H_{20}O_5$ (VII).

0,5 g 7-Methoxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron[1] wurden in 10 ccm gegen CrO_3 beständigem Eisessig heiß gelöst und während 1 Std. portionsweise mit 0,2 g CrO_3 versetzt. Die mit Wasser gefällte farblose Substanz war in keiner Weise zur Kristallisation zu bringen. Etwas der Substanz wurde im Vak. destilliert und das übergegangene farblose glasartige Produkt zur Analyse gebracht.

$C_{28}H_{20}O_5$. Ber. C 77,05, H 4,62, OCH_3 7,11. Gef. C 76,94, H 4,47, OCH_3 6,95.

2-Oxy-3-methoxy-1,4-dibenzoyl-benzol $C_{21}H_{16}O_4$ (VIII).
(3,6-Dibenzoyl-guajacol.)

Zur Verseifung wurden 0,3 g vom trockengesaugten Produkt VII in 6 ccm konz. H_2SO_4 durch Rühren gelöst und 5 Min. bei Zimmertemp. belassen.

Die orangegelbe Lösung wurde in viel Wasser gegossen, der hellgelbe kristalline Niederschlag mit viel Wasser gewaschen und ohne zu trocknen aus wenig Alkohol umkristallisiert. Die hellgelben sechseckigen, an beiden Seiten zugespitzten Prismen schmolzen bei 116,5°.

$C_{21}H_{16}O_4$. Ber. C 75,89, H 4,85, OCH_3 9,33. Gef. C 75,82, H 4,76, OCH_3 9,28.

Aus wenig Eisessig, $C_5H_{11}OH$ oder Petroläther sechseckige Prismen, oft drusenartig verwachsen; s. l. lösl. in C_6H_6, Äther und Dioxan; l. lösl. in wäßr. KOH mit goldgelber Farbe; k. konz. H_2SO_4 löst mit orangegelber Farbe; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ rotbraun.

Oxim des 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumarons $C_{27}H_{19}O_3N$ (IX).

0,4 g 7-Oxy-6-benzoyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in der Wärme in einer Mischung von 20 ccm acetonfreiem Methylalkohol und 5 ccm Pyridin gelöst, mit einer Lösung von 0,8 g $NH_2OH \cdot HCl$ in wenig Wasser versetzt und 3 Stdn. am Wasserbad gekocht. Nach Erkalten erhielt man von der nunmehr hellgelb gewordenen Lösung lange Nadeln. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus wenig Alkohol oder Benzol bekam man hellgelbe, fast farblose lange dünne Nädelchen, die nach kurzer Sinterung bei 220° mit roter Farbe schmolzen.

$C_{27}H_{19}O_3N$. Ber. C 79,98, H 4,72, N 3,46. Gef. C 80,04, H 4,79, N 3,41.

Aus Petroläther, $C_5H_{11}OH$ oder wenig Eisessig lange dünne Nädelchen; l. lösl. in Äther und C_5H_5N; k. konz. H_2SO_4 löst mit gelboranger Farbe; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ dunkel violettbraun. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper gelbbraun.

2,3,3'-Triphenyl-(isooxazolo-4',5' : 6,7-cumaron) $C_{27}H_{17}O_2N$ (X).

0,2 g von IX wurden in 5 ccm siedendem Eisessig gelöst und mit 2 Tropfen konz. H_2SO_4 in 1 ccm Eisessig versetzt. Aus der nunmehr roten Lösung erhielt man nach Zugabe von wenig Wasser rosarote verwachsene Kriställchen. Nach Sublimieren bei 180 bis 190° und 0,4 mm Hg im CO_2-Strom und wiederholtem Umkristallisieren aus wenig Alkohol bekam man farblose kleinste feine Nädelchen, oft stark verfilzt, die nach kurzer Sinterung bei 165° schmolzen.

$C_{27}H_{17}O_2N$. Ber. C 83,70, H 4,42, N 3,62. Gef. C 83,79, H 4,45, N 3,75.

Aus $C_5H_{11}OH$, Petroläther, aus verd. Aceton und verd. Essigsäure feine lange haarartige Kriställchen; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; die Lösungen zeigen starke violette Fluoreszenz; k. konz. H_2SO_4 löst mit gelber Farbe. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz intensiv blauviolett.

Dioxim des 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzols $C_{20}H_{16}O_4N_2$ (XI).
(Dioxim des 3,6-Dibenzoyl-brenzkatechins.)

0,5 g 2,3-Dioxy-1,4-dibenzoyl-benzol wurden in der Wärme in 10 ccm acetonfreiem Methylalkohol und 2 ccm Pyridin gelöst, die orangegelbe Lösung mit 1 g $NH_2OH \cdot HCl$, gelöst in wenig Wasser, versetzt und 4 Stdn. am Wasserbade gekocht. Nach Erkalten und Zugabe von wenig Wasser schieden sich aus der nunmehr hellgelben Lösung fast farblose Kriställchen aus. Durch Umkristallisieren aus viel Alkohol erhielt man fast farblose

lange, bündelartig verwachsene Stäbchen, die nach kurzer Sinterung konst. bei 242° schmolzen.

$C_{20}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 68,96, H 4,63, N 8,04. Gef. C 69,07, H 4,69, N 8,18.

Kreuzförmig verwachsene Stäbchen aus verd. C_5H_5N; feine drusenartig verwachsene Nadeln aus wenig $C_6H_5NO_2$ oder verd. Dioxan; wenig lösl. in C_6H_6, Äther und Eisessig; k. konz. H_2SO_4 löst mit goldgelber Farbe; die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ braunviolett.

3',3''-Diphenyl-(diisooxazolo-4',5' : 1,2;4'',5'' : 4,3-benzol) $C_{20}H_{12}O_2N_2$ (XII).

0,2 g von XI wurden in 10 ccm siedendem Eisessig suspendiert und mit 3 Tropfen konz. H_2SO_4, gelöst in 1 ccm Eisessig, versetzt. Die Substanz ging sofort mit gelboranger Farbe in Lösung, wurde noch 5 Min. am Drahtnetz gekocht und mit Wasser ausgefällt. Nach Sublimieren bei 200° und 0,4 mm Hg im CO_2-Strom und Umkristallisieren aus wenig Alkohol schmolzen die farblosen langen Nadeln bei 193°.

$C_{20}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 76,90, H 3,87, N 8,98. Gef. C 76,81, H 4,01, N 8,97.

Aus Ligroin oder wenig $C_5H_{11}OH$ lange Nadeln; l. lösl. in den übrigen organ. Lösungsm.; warme alkohol. KOH löst mit gelber Farbe; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit blauer Fluoreszenz; die Lösungen zeigen starke blaue Fluoreszenz. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Substanz intensiv blau.

Induktionseffekt oder Elektronenzug*.

Versuch einer neuen Deutung der alternierenden Polaritäten innerhalb der Kohlenstoffketten[1].

Von

M. Rebek.

Aus dem Institut für Papier-, Zellstoff- und Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 31. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In neuerer Zeit wurde die Deutung der organischen Phänomenologie durch einige Effekte versucht, deren physikalischer Sinn sich aus der elektronischen Auffassung der organischen Bindung mehr oder weniger leicht erkennen ließ. Unter diesen Effekten nehmen der *Induktionseffekt* und der *Elektronenzug* insoferne eine besondere Stellung ein, als sie zwei ganz verschieden geartete Mechanismen darstellen, und man sich entweder für den einen oder für den anderen entscheiden zu müssen glaubt.

Der Induktionseffekt[2] stellt sich dar als eine Beeinflussung einer C-Kette durch ein Schlüsselatom in dem Sinne, daß stabilere Oktette mit unstabileren abwechseln, was zu dem Schema führt:

$$\overset{\delta-}{\mathrm{A}}\!-\!\overset{\delta+}{\underset{1}{\mathrm{C}}}\!-\!\overset{\delta-}{\underset{2}{\mathrm{C}}}\!-\!\overset{\delta+}{\underset{3}{\mathrm{C}}}\!-\!\overset{\delta-}{\underset{4}{\mathrm{C}}}$$

A = Schlüsselatom

oder auch:

$$\mathrm{A}>\!-\underset{1}{\mathrm{C}}-<\underset{2}{\mathrm{C}}>\!-\underset{3}{\mathrm{C}}-<\underset{4}{\mathrm{C}}$$

Die Dublette der einzelnen Oktette sind den Atomen 2 und 4 in höherem Maße anteilig als den Atomen 1 und 3.

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] Der hier verwendete Rechenmechanismus findet sich in anderer Verbindung detailliert wiedergegeben in den Mh. Chem. **73**, 57—81 (1940).

[2] *W. O. Kermack* und *R. Robinson*, J. chem. Soc. London **121**, 431 (1922).

Der Elektronenzug[3] beschreibt den Einfluß des Schlüsselatoms auf die Kettenglieder so, daß die Bindung des Schlüsselatoms mit dem Kohlenstoff durch eine Verschiebung des Dubletts zum ersteren hin charakterisiert ist, wobei die Bindung des ersten C-Atoms mit dem zweiten eine gleichsinnige Polarisation erfahren soll, was wieder folgendermaßen versinnbildlicht werden kann:

$$A \overset{-+}{—} C \overset{-+}{—} C \overset{-+}{—} C \overset{-+}{—} C$$

oder:

$$A >\!— C >\!— C >\!— C >\!— C$$

Somit ergeben sich im ersteren Falle „Atompolaritäten", im zweiten „Bindungspolaritäten".

Die Auswirkungen der beiden Effekte auf die Kette sind in ihrer bisherigen Anwendung nicht gleich: sie decken sich aber bezüglich der Verhältnisse in den CH-Bindungen am zweiten, vierten usw. Kohlenstoffatom.

Fast schien es, als sollte die Entscheidung, ob der Induktionseffekt oder der Elektronenzug das geeignetere Werkzeug darstelle, zugunsten des ersteren fallen[4]. Doch sind in letzter Zeit kritische Äußerungen bezüglich seiner Anwendung veröffentlicht worden. Das experimentelle Material spricht keineswegs eindeutig für den Induktionseffekt, und es fällt angesichts der Mächtigkeit des organischen Erfahrungsgutes wirklich schwer, zu seiner Beschreibung einen Effekt mit einer verhältnismäßig schmalen experimentellen Basis zu empfehlen.

Zudem ist die im Sinne des Effektes notwendige abwechselnde Stabilisierung und Destabilisierung der Oktette nicht ohne weiteres verständlich, was einen großen Nachteil des Induktionseffektes gegenüber dem Elektronenzug bedeutet.

Man wird hier mit Recht einwenden, daß alternierende Polaritäten in Ketten und Ringen (Benzol!) in vielen Fällen als eine experimentell gut begründete Tatsache angesehen werden müßten. Es läßt sich aber zeigen, daß Alternieren auch mit Hilfe des physikalisch viel leichter verständlichen Elektronenzuges sichtbar gemacht werden kann.

Dies darzulegen, soll Zweck der vorliegenden Abhandlung sein.

Wir wollen damit beginnen, daß wir dem Einfluß der Bindungspartner auf eine C-Kette eine quantitative Fassung zu geben versuchen.

Wird der Bindungsstrich im Sinne der elektronischen Deutung der Bindung als ein Dublett, das beiden Kernen anteilig ist, verstanden, dann sind im Falle vollständiger Symmetrie (rein homöopolare Beziehung) die Anteiligkeiten in bezug auf beide Kerne einander gleich. Handelt

[3] *R. Robinson*, Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. Stuttgart, Sammlung Enke, N. F. Heft 14, S. 34. 1932.

[4] *B. Eistert*, Chemismus und Konstitution, Bd. I, S. 206ff. 1948.

es sich um die Bindung des C-Atoms mit einem Schlüsselatom, dann ist diese Symmetrie gestört und die Anteiligkeit in bezug auf den einen Kern größer als in bezug auf den anderen.

Ist nun ein Schlüsselatom ausgesprochen elektronenaffin, so folgt, daß die Anteiligkeit des Dubletts in bezug auf das C-Atom entsprechend klein sein wird: der in der Hauptsache homöopolaren Bindung ist dann eine polare Komponente überlagert.

Hier soll nur der Fall homöopolar gedachter Beziehung erörtert werden.

Das Prinzip des Elektronenzuges verlangt vom C-Atom in der Kohlenstoffkette eine gewisse Plastizität hinsichtlich der Verteilung seiner Anteiligkeiten: der Zug bewirkt, daß einer großen Anteiligkeit des Dublettes in bezug auf den Kohlenstoff in einer seiner Bindungen entsprechende kleinere Anteiligkeiten der Dublette in den anderen drei Bindungen gegenüberstehen.

Wir wollen nun diesen Anteiligkeiten der Dublette einen zahlenmäßigen Ausdruck geben. Der physikalische Sinn einer Anteiligkeit wäre die Ladungsdichte. Unsere Anteiligkeitsmaßzahlen sind jedoch dimensionslose Größen, die lediglich Relationen zwischen den Ladungsdichten wiedergeben sollen, wobei als Bezugsgröße die Anteiligkeit des Dubletts in der H_2-Bindung in bezug auf einen Kern angenommen werden soll.

Somit sind jeder Bindung zwei Charakteristiken zugeordnet, von denen jede das Maß (in der formellen Ableitung eventuell eine unbenannte Zahl) für die relative Anteiligkeit des Bindungsdubletts bezüglich des einen der beiden Kerne bedeutet.

Diese Maßzahlen sollen der Kürze und Prägnanz wegen einen besonderen Namen erhalten: sie werden als *Postulate* bezeichnet[5].

Handelt es sich um homöopolar gedachte Beziehungen zwischen den Substituenten und einem C-Atom, so kann im Sinne des Elektronenzuges angenommen werden, daß sich die Anteiligkeiten der Substituenten und jene des C-Atoms in den Bindungen einander anzugleichen suchen. Ein C-Atom sei mit den Substituenten A_1, A_2, A_3 und A_4 verbunden, denen die Anteiligkeiten im Sinne der Postulate a_1, a_2, a_3 und a_4 zukommen. Diesen entsprechen auf Seite des Kohlenstoffs in den einzelnen Bindungen die Postulate x_1, x_2, x_3 und x_4. Die einfachste Beziehung zwischen diesen Größen, die sich, den Forderungen des Elektronenzuges gemäß, anzugleichen suchen, ist eine lineare:

$$a_1 : a_2 : a_3 : a_4 = x_1 : x_2 : x_3 : x_4.$$

Das Gleichgewicht, das sich einstellt, ist eine Funktion der Postulate der Substituenten und einer Größe, die das C-Atom in dieser Verbindung charakterisiert und in Beziehung zur begrenzten Fähigkeit des Kohlenstoff-

[5] *M. Rebek*, Mh. Chem. **73**, 57 (1940).

atoms steht, sich die Bindungsdublette zu koordinieren. Einen Ausdruck dafür sehen wir in der Summe aller Postulate an einem C-Atom, seiner Atompostulatsumme, die innerhalb einer Verbindungsklasse in erster Näherung als konstant angesehen werden kann.

So ergibt sich die Bilanzgleichung:

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = C \quad (C = \text{Postulatsumme des C-Atoms}).$$

Die Postulate am C-Atom ergeben

$$x_1 = a_1 \lambda, \quad x_2 = a_2 \lambda, \quad x_3 = a_3 \lambda, \quad x_4 = a_4 \lambda.$$

Der Proportionalitätsfaktor λ ist hier $= C/(a_1 + a_2 + a_3 + a_4)$.

Über die Größe der Postulatsumme des C-Atoms kann man sich auf Grund der Analyse der molaren Bildungswärmen eine Vorstellung machen. Für die hier anzustellenden Betrachtungen soll sie eine unbenannte Zahl bleiben.

Einen Hinweis auf die Konstanz einer solchen Atomcharakteristik sehe ich z. B. in dem Umstande, daß sich die Verbrennungswärmen des Diamants und des Graphits kaum unterscheiden, obwohl die Strukturen beider Stoffe denkbar verschieden sind.

In einer Verbindung vom Typus $\mathrm{C}(\mathrm{A_1\,A_2\,A_3\,A_4})$ wird $\lambda = 1$, wenn alle Substituenten untereinander gleich und gleich dem vierten Teil der Postulatsumme des C-Atoms sind. Für Methan ist, bei $w =$ Postulat des Wasserstoffs in der CH-Bindung, $\lambda = C/4\,w$, und $x = w\,\lambda$.

Folgerichtig finden wir für das symmetrische Äthan im Sinne des Schemas

$$\mathrm{H}\,w\,x_1\,\mathrm{C}\,x_2\,x_2\,\mathrm{C}\,x_1\,w\,\mathrm{H}$$

die Beziehung

$$w : x_2 = x_1 : x_2$$

und weiter

$$x_1 = w, \quad x_2 = C - 3\,w.$$

(Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine CH-Bindung je C-Atom angedeutet.)

Für das symmetrische Äthan ist λ somit 1. Gleiches gilt für alle Verbindungen, deren Molekeln sich an einer Bindung in zwei gleiche Teile teilen lassen. Postulate und Gegenpostulate (ein Gegenpostulat ist das einem Postulat in einer Bindung zugeordnete Postulat des Bindungspartners) sind in allen Bindungen einander gleich. Wird durch den einfachen Strich eine symmetrische, unpolare Bindung gekennzeichnet (etwa im Gegensatz zu $\underline{\delta+\ \delta-}$ oder $-<$), so ergibt sich für Äthan das Bild

$$\mathrm{H{-}C{-}C{-}H},$$

wobei aber CH- und CC-Bindung einander nicht gleich zu sein brauchen[6].

[6] Die hier aufscheinende, vollkommen symmetrische CH-Bindung ist als Näherung zu betrachten. In Wirklichkeit ist das H-Atom in der Bindung

Andere Verhältnisse ergeben sich, wenn ein H-Atom im Äthan durch ein Fremdatom A mit dem Postulat a ersetzt wird:

$$\begin{array}{c} \mathrm{A}\ a\ x_a\ \mathrm{C}\ x_2\ y_2\ \mathrm{C}\ y_1\ w\ \mathrm{H} \\ x_1 \\ w \\ \mathrm{H} \end{array}$$

Hier gilt:

$$a : w : y_2 = x_a : x_1 : x_2 \quad \text{am Kohlenstoff } \mathrm{C}_x$$

$$w : x_2 = y_1 : y_2 \quad \text{am Kohlenstoff } \mathrm{C}_y$$

$$x_a + 2\,x_1 + x_2 = C$$

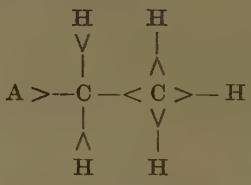
$$3\,y_1 + y_2 = C$$

Die Auflösung liefert

$$x_a = a\,\lambda, \qquad x_1 = w\,\lambda, \qquad x_2 = C - 2\,w\,\lambda - a\,\lambda,$$

$$y_1 = w/\lambda, \qquad y_2 = x_2/\lambda, \qquad \lambda = (C + 3\,w)/(C + 2\,w + a).$$

Ist $a > w$, dann folgt $\lambda < 1$ und umgekehrt; für den ersteren Fall sind alle Postulate am C_x kleiner als ihre Gegenpostulate in den Bindungen. Dagegen sind alle Postulate am C_y größer als ihre Gegenpostulate. Somit entsteht das Bild:



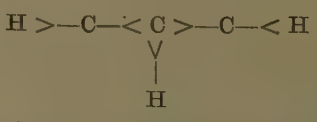
Ein Alternieren der Bindungspolaritäten von C_x zu C_y.

Beim homosubstituierten Propan tritt als Folge der Unsymmetrie ebenfalls Alternierung auf:

$$\begin{array}{c} \mathrm{H}\ w\ x_1\ \mathrm{C}\ x_2\ y_2\ \mathrm{C}\ y_2\ x_2\ \mathrm{C}\ x_1\ w\ \mathrm{H} \\ y_1 \\ w \\ \mathrm{H} \end{array}$$

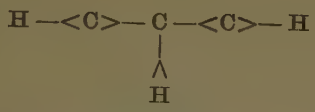
Die analoge Rechnung ergibt $x_1 = w\,\lambda$, $y_1 = w/\lambda$, $y_2 = x_2/\lambda$, $\lambda = \dfrac{2\,C + 2\,w}{C + 6\,w}$.

Ist $w > C/4$, resultiert das Schema



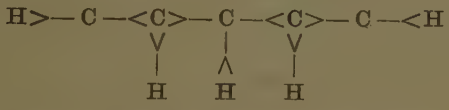
der negativere Partner. Über eine, polaren Verhältnissen in den Bindungen angepaßte Kettenanalyse soll in Bälde berichtet werden.

Bei $w < C/4$ dagegen



Mit der Länge der Kette konvergiert λ gegen 1: die ungradzahligen Kohlenwasserstoffe gleichen sich — mit steigender C-Zahl der Kette — immer mehr den gradzahligen an. Darin mag auch einer der Gründe liegen, daß sich die ersten Glieder einer homologen Reihe von den höheren unterscheiden.

n-Pentan zeigt das folgende Bindungsschema (bei $w > C/4$):

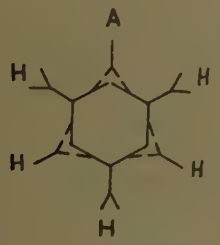


Im Benzolring stellen sich bei Substitution eines H-Atoms durch das Fremdatom A die Verhältnisse womöglich noch klarer heraus:

A = Fremdatom, a = Postulat des A, w = Postulat des H; X, Y, Z, V = Ringatome, x_i, y_i, z_i, v_i ihre Postulate.

Die Postulate an den Ringatomen sind:

am X: $x_a = a\,\lambda$, $x_2 = {}^1/_2\,(C - a\,\lambda)$;
am Y: $y_1 = w/\lambda$, $y_2 = x_2/\lambda$, $y_3 = C - w/\lambda - x_2/\lambda$;
am Z: $z_1 = w\,\lambda$, $z_3 = y_3\,\lambda$, $z_2 = C - w\,\lambda - y_3\,\lambda$;
am V: $v_1 = w/\lambda$, $v_2 = {}^1/_2\,(C - w/\lambda)$;
$\lambda = (3\,C + 3\,w)/(3\,C + 2\,w + a)$.



Ist $\lambda > 1$, dann ergeben sich in den CH-Bindungen der C_y-Atome kleinere Postulate am Kohlenstoff, in den CH-Bindungen der C_z-Atome größere Postulate am Kohlenstoff, in der CH-Bindung des C_v endlich wieder ein kleineres Postulat am Kohlenstoff. Wir gelangen zu einer Verteilung, wie sie durch das obenstehende Schema veranschaulicht wird.

Bei $\lambda < 1$ ergeben sich umgekehrte Verhältnisse.

Ein Umstand sei noch besonders hervorgehoben: bei dieser Darstellung ergeben sich nirgends im Sinne des Induktionseffektes abwechselnd stabilisierte und destabilisierte Oktette.

Somit müssen alternierende Polaritäten ihre Deutung nicht unbedingt durch einen besonderen Induktionseffekt finden. Vielmehr wirkt sich die Anwendung des Prinzips des Elektronenzuges, wie sie eben dargelegt worden ist, so aus, daß sich, vor allem bei bestehender Unsymmetrie, ein Alternieren innerhalb der Ketten ergeben muß.

Beiträge zur Kenntnis basischer Alkalisulfate und Selenate.

Von

F. Windmaisser und F. Stöckl.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.

(Eingelangt am 9. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

In den von uns bisher durchgeführten Untersuchungen über basische Alkalisulfate und Selenate[1] haben wir die Existenz basischer Salze vom Typus $Na_4[SO_5 \cdot H_2O]x\,H_2O$ in Lösung wahrscheinlich gemacht. Eine Reindarstellung der genannten Verbindungen in fester Form ist uns jedoch bisher nicht geglückt.

Wir versuchten, aus gesättigten Lösungen von Glaubersalz bzw. Na-Selenat in verschieden konz. Natronlauge bei verschiedenen Temperaturen das basische Salz zu isolieren. Die Lösungen wurden im evakuierten Exsikkator über H_2SO_4 isotherm eingedunstet oder im Exsikkator durch Überleiten von trockener Luft konzentriert und zur Kristallisation gebracht.

Zur Ausschaltung fremder Keimwirkung wurden sowohl die Lösungen als auch die durchgeleitete Luft sorgfältig filtriert.

Auch übersättigte, metastabile Lösungen gaben mit oder ohne Impfen mit $Na_4CrO_5 \cdot 13\,H_2O$ stets negative Resultate.

Es muß also angenommen werden, daß die basischen Sulfate bzw. Selenate, falls sie existieren, unter den gegebenen Bedingungen nicht genügend beständig sind und nur in Lösung existieren.

Doch besteht die Möglichkeit, diese unbeständigen Salze in *isomorpher Mischung* mit einem analog gebauten Salz zu erhalten. So hat z. B. *F. W. Richards*[2] das an sich unbeständige Hydrat $Na_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$ in isomorpher Mischung mit $Na_2CrO_4 \cdot 4\,H_2O$ erhalten. Nun ist bekanntlich Glaubersalz isomorph mit $Na_2SeO_4 \cdot 10\,H_2O$ und $Na_2CrO_4 \cdot 10\,H_2O$. Das basische Chromat $Na_4[CrO_5 \cdot H_2O]\,12\,H_2O$ ist in fester Form be-

[1] *F. Windmaisser* und *F. Stöckl*, Mh. Chem. **81**, 543 (1950); **82**, 287 (1951).

[2] J. Amer. chem. Soc. **43**, 1543 (1921).

kannt. Es ist daher wahrscheinlich, daß die dem basischen Na-Chromat analogen Verbindungen von S und Se mit diesem isomorph sind und vielleicht auch Mischkristalle bilden können; der Isomorphismus tritt ja bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen gelegentlich leichter in Erscheinung.

Es ist uns nun tatsächlich gelungen, innerhalb eines engen Intervalls Mischkristalle des basischen Na-Chromats mit den entsprechenden S- und Se-Verbindungen zu erhalten.

Das Tetranatriumchromat $Na_4CrO_5 \cdot 13\,H_2O$ entsteht unter Bedingungen, wie sie aus dem Diagramm von *F. A. H. Schreinemakers*[3] ersichtlich sind. Das von uns hergestellte $Na_4CrO_5 \cdot 13\,H_2O$ bildet große, schwefelgelbe Kristalle, die unterhalb 40° C aus Wasser umkristallisiert werden können. Der Schmp. beträgt zirka 45°, $d_{18} = 1{,}1782$. Beim Entwässern gehen 12 Mole Wasser relativ leicht weg; das 13. ist merklich fester gebunden. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch; 2 Mole NaOH können direkt titriert werden. Die Analyse ergab 21,85% CrO_3 und 27% NaOH — nach d. Th. 21,8% und 27,1% —, womit die Formel $Na_4[CrO_5] \cdot 13\,H_2O$ bestätigt erscheint.

Wir fügten nun zu gesättigten Lösungen des Na-Tetrachromates Lösungen von Na-Sulfat bzw. Selenat und NaOH in Konzentrationen, wie sie aus dem Kurvenstück *AB* der von uns früher beschriebenen Isothermen ersichtlich sind. Die filtrierten Lösungen wurden in einem Exsikkator durch Überleiten eines filtrierten Luftstromes konzentriert, in anderen Fällen wurden die Lösungen gekühlt, um Kristallisation zu erzielen. Wegen der großen Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen wurden in allen Fällen Impfkriställchen von Na-Tetrachromat zugefügt.

Die abgeschiedenen Kristalle waren ziemlich groß, so daß *zur Analyse* ein einzelner Kristall genügte.

Vor der Analyse wurden die Kristalle mit kaltem Wasser sorgfältig abgespült und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Das Chrom wurde mit $HgNO_3$ gefällt und als Cr_2O_3 gewogen; der Selengehalt wurde durch Reduktion mit Hydrazinsulfat, $So_4^=$ durch Fällen mit $BaCl_2$ und der mit Säure titrierbare Anteil an NaOH mit n/10 H_2SO_4 und Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

Die Kristallwasserbestimmung erfolgte auf direktem Wege nach *Jannasch*, durch Erhitzen im Verbrennungsrohr unter Durchleiten von reiner, trockener Luft und Auffangen des Wassers in einem $CaCl_2$-Rohr. Um entweichende Dämpfe von SeO_2 zurückzuhalten, wurde ins Verbrennungsrohr am Ende eine kurze Schicht von ganz reinem, trockenem $PbO + PbO_2$ gegeben.

Die *Gesamtmenge* an Na — der aus der OH^--Bestimmung ermittelbare Teil ist oben erwähnt — wurde aus dem Cr- und S-, (Se)-Gehalt errechnet.

[3] Z. physik. Chem. **55**, 71 (1906).

Bei einer Anzahl von Versuchen konnte durch die Analyse *Mischkristallbildung* mit Selenat festgestellt werden, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	% Cr_2O_3	% SeO_3	% Na_2O	% H_2O
Versuch 1	20,8	1,44	26,9	49,5
Molverhältnis	1		1,98	12,5
Versuch 2	20,0	2,2	26,47	49,8
Molverhältnis	1		1,99	12,7
Versuch 3	18,99	4,2	27,03	50,0
Molverhältnis	1		1,96	12,64
Versuch 4	20,0	6,3	25,5	46,0
Molverhältnis	1		1,64	10,5

In den Versuchen 1 bis 3 erscheint ziemlich eindeutig ein Molverhältnis 1 : 2 : 13, also die Formel $Na_4[Cr(Se)O_5] \cdot 13\,H_2O$.

Bei einer Steigerung des Se-Gehaltes über 5% (Versuch 4) scheint die Grenze der Mischkristallbildung überschritten. Die Komponenten Na-Selenat und Na-Chromat kristallisieren einzeln aus; der Bodenkörper besteht aus einem Gemenge der beiden Salze.

Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn statt Na-Selenat *Glaubersalz* verwendet wird:

	% Cr_2O_3	% SO_3	% Na_2O	% H_2O
Versuch 5	21,2	0,36	26,73	50,0
Molverhältnis	1		1,99	13,2
Versuch 6	21,3	0,44	26,85	nicht bestimmt
Molverhältnis	1		1,98	

Bei höherem SO_3-Gehalt als 0,5% war Mischkristallbildung nicht mehr nachweisbar.

Abschließend läßt sich also feststellen, daß sowohl das vermutete basische Na-Selenat als auch das basische Sulfat mit Natriumtetrachromat, wenn auch nur in einem kleinen Intervall, Mischkristallbildung eingehen.

Unsere Annahme von der Existenz basischer Alkalisulfate bzw. Selenate vom Typ des Natriumtetrachromats erscheint dadurch weiter gestützt.

Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktionsweise des Pyridins.

Von

D. Klamann und F. Drahowzal.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 14. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

M. S. Newman und *B. J. Magerlein*[1] haben Carbäthoxymethyl-p-toluolsulfonat mit Pyridin in absol. Äther in 61%iger Ausbeute dargestellt, ohne auf die Wirkung des Lösungsmittelzusatzes einzugehen. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Darstellung von Sulfosäureestern berichteten wir über unsere Beobachtung, daß z. B. bei der Herstellung der Ester niederer aliphatischer Alkohole aus Sulfochlorid und Alkohol mit Hilfe von Pyridin die gleichzeitig erfolgende Bildung von Alkylpyridiniumverbindungen durch Lösungsmittel unterdrückt werden kann[2]. Obwohl die in Frage kommenden Ester vielfach mit Hilfe von Lauge wesentlich einfacher gewonnen werden können[3], haben wir diese Beobachtung zum Zwecke des Studiums des Verhaltens von Pyridin weiter verfolgt, da unseres Wissens noch keine systematischen Untersuchungen über den Einfluß von verschiedenen Lösungsmitteln auf die Reaktionsweise des Pyridins vorliegen.

Hierzu wurde der Einfluß einer Reihe von Lösungsmitteln auf die oben genannte Esterdarstellung untersucht und bei allen verwendeten Lösungsmitteln festgestellt, daß sie die Bildung von Alkylpyridinium-p-toluolsulfonaten zurückdrängen. Als besonders wirksam erwiesen sich polare Lösungsmittel wie chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ester, Äther und Aceton (vgl. Tabelle 1). Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß unpolare Kohlenwasserstoffe (Cyclohexan, Petroläther) sowohl das Sulfochlorid wie auch den Ester nur wenig lösen. Und zwar ist offensichtlich weniger die verminderte Löslichkeit des Sulfochlorids, sondern

[1] J. Amer. chem. Soc. **69**, 469 (1947).
[2] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 462 (1951).
[3] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 452 (1951).

vor allem die des Esters von Nachteil, da der ausfallende Ester pyridinhaltig ist, so daß die Wirkung des Lösungsmittels ausbleibt und Alkylpyridiniumsalzbildung erfolgt. Die besten Erfolge brachte die Verwendung des betreffenden Alkohols selbst als Lösungsmittel. Nach *R. S. Tipson*[4] ergibt dagegen die alleinige Verwendung eines großen Überschusses von Pyridin als Homogenisierungsmittel auch unter besonderen Versuchsbedingungen schlechtere Ausbeuten.

Die Verwendung eines Lösungsmittels ermöglicht, ohne allzu großen Überschuß an Pyridin auszukommen, wodurch die verminderte Alkylpyridiniumsalzbildung ebenfalls erklärt werden könnte. Diesbezügliche Versuche zeigten jedoch, daß eine Beibehaltung der Pyridinkonzentration bei gleichzeitiger Erniedrigung der Konzentration aller anderen Reaktionspartner (durch Vermehrung der Pyridin- und Lösungsmittelmenge) die Esterausbeute noch vermehrt, die Alkylpyridiniumsalzbildung hierbei also nicht ansteigt. Erhöht man die Konzentration des Pyridins dagegen, so sinken die Esterausbeuten und die Pyridiniumsalzbildung nimmt zu (vgl. Tabelle 2). Ein gewisser Überschuß an Pyridin ist aber erforderlich, da bei äquimolaren Mengen viel Sulfochlorid unverändert blieb (vgl. Tabelle 2).

Um die Reaktionsweise bei tieferen Temperaturen zu studieren, wurden einige Versuche unter stärkerer Abkühlung durchgeführt. Erwartungsgemäß wurde die Alkylpyridiniumsalzbildung mit sinkender Temperatur geringer; die Esterausbeute war dagegen wesentlich vom Lösevermögen des verwendeten Verdünnungsmittels abhängig, so daß z. B. in ätherischer Lösung viel mehr unverändertes Sulfochlorid zurückblieb als bei Verwendung von Aceton, das bei tieferen Temperaturen erheblich besser löst als Äther. Wie sehr aber bei tieferen Temperaturen die Esterbildung selbst zurückgeht, zeigte ein bei — 35° C mit Pyridin allein ausgeführter Versuch, der bedeutend schlechtere Ausbeuten als bei — 10° C ergab (vgl. Tabelle 3).

Bei zu hohen Reaktionstemperaturen (z. B. 65° C) stand auch in Gegenwart von Lösungsmitteln die Alkylpyridiniumsalzbildung im Vordergrund (vgl. Tabelle 2).

Bei Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel bildete sich überhaupt keine Alkylpyridiniumverbindung. An Stelle des Sulfosäureesters entstand aber diesfalls das Acetat. Nähere Untersuchungen darüber sind im Gange.

Der oben beschriebene unterschiedliche Einfluß von Lösungsmitteln auf die Quaternierungsreaktion könnte dadurch erklärt werden, daß bei Lösungsmitteln mit polaren Gruppen letztere mit dem Stickstoffatom des Pyridins in Wechselwirkung treten und so schon eine gewisse Vier-

[4] J. org. Chemistry 9, 235 (1944).

bindigkeit desselben bewirken, so daß sich das Pyridin in seinem Reaktionsverhalten bereits dem einer quaternierten Base nähert. Die Wechselwirkung mit dem einsamen Elektronenpaar könnte sowohl durch Wasserstoffbrücken zwischen Pyridinstickstoff und Lösungsmittel als auch durch polarisierte Bindungen des Lösungsmittels bedingt sein.* Infolge der gegenläufigen Richtung von Polarisierbarkeit und Dipolmoment kann aber keine direkte Abhängigkeit vom Dipolmoment bestehen, wie auch aus unseren Ergebnissen hervorgeht.

Experimenteller Teil.

Es wurden jeweils 0,25 Mol Sulfochlorid und 0,5 Mol absol. Methylalkohol in 100 ccm des betreffenden Lösungsmittels gelöst und bei der in Tabelle 1 angegebenen Temp. unter Rühren und Kühlung mit 0,5 Mol Pyridin versetzt. Anschließend wurde einige Zeit ausgerührt (vgl. Tabelle 1), mit Wasser und Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruches versetzt, die organische Schicht mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Abdampfen der letzten Reste Lösungsmittel kristallisierte das Methyl-p-toluolsulfonat beim Erkalten.

Bei wasserlöslichen Solventien fiel der Ester sofort beim Versetzen mit Wasser fest aus und brauchte lediglich abfiltriert, gewaschen und getrocknet zu werden. Bei den Reaktionen in Cyclohexan und Petroläther war das Reaktionsgut zweiphasig (Ester- neben Lösungsmittelphase) und wurde auf Zusatz von Wasser dreiphasig.

Tabelle 1. Darstellung von Methyl-p-toluolsulfonat mit Pyridin in Lösungsmitteln bei 0° C.

Lösungsmittel	Zugabe		Ausrühren		Ausbeute bez. auf p-Toluolsulfochlorid % d. Th.
	Zeit Min.	Temperatur °C	Zeit Min.	Temperatur °C	
Äthylchlorid	45	−1 bis +2	60	0 bis 2	93,5
Chloroform	15	−1 „ +1	70	0 „ 2	77,3
1,2-Dichloräthan	50	0 „ 2	90	0 „ 2	75,0
Trichloräthylen	30	−1 „ +2	60	0 „ 2	89,3
Äthylacetat	30	0 „ 2	90	0 „ 2	87,8
Aceton	30	0 „ 2	60	0 „ 2	77,4
1,4-Dioxan	30	0 „ 2	115	0 „ 2	88,2
Benzol	30	−1 „ +2	45	0 „ 2	77,0
Cyclohexan	30	0 „ 2	145	0 „ 2	63,0
Petroläther	30	0 „ 2	75	0 „ 2	63,4
Methylalkohol	30	−7 „ +4	45	−5 „ −2	93,1
Äthylalkohol[5]	30	−8 „ −3	20	−7 „ +15	96,0

* Vgl. hierzu z. B. auch: *B. Eistert*, Chemismus und Konstitution I, F. Enke Stuttgart 1948, S. 232 und *F. Runge*, Organo-Metallverbindungen, Wiss. Verlagsges. Stuttgart 1944, S. 6.

[5] Darstellung von Äthyl-p-toluolsulfonat analog obiger Beschreibung.

Tabelle 2. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridin in Chloroform.

p-Toluolsulfonat	Einsatzmengen in Mol: p-Toluolsulfochlorid	Einsatzmengen in Mol: Alkohol	Einsatzmengen in Mol: Pyridin	Chloroform ccm	Zugabe: Zeit Minuten	Zugabe: Temp. °C	Ausrühren: Zeit Minuten	Ausrühren: Temp. °C	Sulfochlorid: nicht umgesetzt	Sulfochlorid: umgesetzt zu Ester
hyl	0,5	0,5	0,5	200	165	15	150	15	33,0	57,6
hyl	0,25	0,3	0,25	80	45	65	150	65	8,4	10,1
ethyl...	0,25	0,5	0,75	150	30	—5 bis 0	60	—5 bis +2	—	84,1
ethyl...	0,25	0,5	0,5	50	40	—6 „ +1	90	—3 „ +2	—	67,8

Bei der Darstellung von p-Toluolsulfonaten bei — 35° wurde das p-Toluolsulfochlorid und der Alkohol in 100 ccm des Lösungsmittels gelöst, auf — 35° abgekühlt und bei dieser Temp. mit dem Pyridin versetzt. Nach Ausrühren und Ansäuern mit HCl wurde wie oben aufgearbeitet. Es wurde bei allen Versuchen darauf geachtet, daß die Temp. vor dem Ansäuern nie über — 35° anstieg.

Methyl-p-toluolsulfonat[6].

22 g p-Toluolsulfochlorid (0,11 Mol) wurden in 86 ccm Pyridin (1,1 Mol) gelöst, wobei Temperaturerhöhung um etwa 5° eintrat. Die Lösung wurde auf — 35° abgekühlt und unter Rühren 4,2 ccm absol. Methanol zugesetzt. Hierbei stieg die Temp. zunächst auf — 22°, fiel jedoch nach 5 Min. wieder auf — 35°. Nach 15 Min. Gesamtreaktionsdauer wurden 150 ccm auf — 10° abgekühlte 8,3 n Schwefelsäure zugesetzt. Auch hierbei erwärmte sich die Reaktionsmasse und wurde daher wieder auf — 10° abgekühlt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 12,5 g Methyl-p-toluolsulfonat (58,0% d. Th.); Schmp. 28°.

Tabelle 3. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridin in Lösungsmitteln bei — 35° C.

p-Toluolsulfonat	Einsatzmengen in Mol: p-Toluolsulfochlorid	Einsatzmengen in Mol: Alkohol	Einsatzmengen in Mol: Pyridin	Lösungsmittel	Zugabe Minuten	Ausrühren Minuten	Sulfochlorid: nicht umgesetzt	Sulfochlorid: umgesetzt zu Ester
Methyl	0,25	0,5	0,5	Äther	80	30	29,8	35 0
Methyl	0,25	0,5	0,5	Aceton	75	30	1,8	68,0
Benzyl	0,2	0,2	0,4	Äther	55	30	69,0	9,7
Methyl[6]	0,11	0,1	1,1	Pyridin	—	15	—	58,0

Bei einem Versuch, das Äthyl-p-toluolsulfonat in analoger Weise mit Essigsäure als Lösungsmittel darzustellen, wurden 48 g p-Toluolsulfochlorid (0,25 Mol) und 25 ccm absol. Äthylalkohol (zirka 0,5 Mol) in 100 ccm Eis-

[6] Nach *Tipson*, J. org. Chemistry 9, 235 (1944), modifiziert.

essig gelöst und bei — 7 bis — 1° in 15 Min. unter Rühren mit 40 g Pyridin (0,5 Mol) versetzt. Nach $1^1/_2$stündigem Ausrühren bei — 5 bis 0° wurde das Reaktionsgemisch mit etwas Wasser versetzt, wobei keine Erwärmung auftrat und daher offensichtlich keine nennenswerten Mengen Sulfochlorid mehr vorhanden waren[7]. Nun wurde mit HCl versetzt und in Wasser gegossen. Ein aliquoter Teil der vollkommen homogenen wäßr. Lösung wurde nach KOH-Zugabe wasserdampfdestilliert. Eine im Destillat durchgeführte quantitative Pyridinbestimmung nach *G. Spacu*[8] ergab 39,6 g Pyridin, das sind 99% des Einsatzes. Folglich waren keine Alkylpyridiniumverbindungen entstanden. In der wäßr. Lösung wurde Äthylacetat nachgewiesen.

Zusammenfassung.

Es wurde das Verhalten des Pyridins in Gegenwart von Lösungsmitteln bei der Reaktion mit p-Toluolsulfochlorid und Alkoholen studiert. Es zeigte sich, daß neben einem bedeutenden Lösungsmitteleinfluß auch die Reaktionstemperatur eine maßgebliche Rolle beim Ablauf der beiden konkurrierenden Reaktionen, Alkylpyridiniumsalz- und Esterbildung, spielt. Für den Lösungsmitteleinfluß wird eine theoretische Erklärung als vorläufige Arbeitshypothese aufgestellt.

[7] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 461 (1951).
[8] Z. analyt. Chem. **64**, 340 (1924).

Komplexe Chloride III[1,2].

Chlorotellurite.

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

In der vorangegangenen Abhandlung[2] wurde gezeigt, daß sich Ionenreaktionen in wasserfreiem flüssigem Arsentrichlorid zur Darstellung von Pentachlorokomplexen der Tetrachloride des Titans und Vanadins eignen. Da die vom Tellurtetrafluorid sich ableitenden Fluorokomplexe alle vom Typus $KTeF_5$ sind[3] (Pentafluorotellurite), wurden Untersuchungen über die Bildungsmöglichkeiten der analogen Chlorokomplexe durch Studium von Umsetzungen in Arsentrichlorid durchgeführt.

Tellurtetrachlorid ist in Arsentrichlorid leicht zu einer blaßgelben Lösung löslich. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt reines Tellurtetrachlorid, das aus der Lösung auskristallisiert, und nicht etwa eine Verbindung mit Arsentrichlorid zurück. Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung nimmt jedoch mit steigendem Zusatz von Tellurtetrachlorid zu (Abb. 1). Eine 0,05 mol. Lösung erhöht die Leitfähigkeit des reinen Solvens um etwa 3 Größenordnungen (Tabelle 1). Es bestehen also Ionen in der Lösung, die, wie im folgenden gezeigt wird, auf die Dissoziation einer in der Lösung bestehenden Verbindung von Tellurtetrachlorid und Arsentrichlorid zurückgehen dürfte.

Die relativ hohe elektrische Leitfähigkeit der Lösung deutet auf den salzartigen Charakter von Tellurtetrachlorid, der sich in Wasser wegen der eintretenden Reaktion mit dem Lösungsmittel nicht zeigen kann.

---

[1] I: *V. Gutmann*, Mh. Chem. **82**, 473 (1951).

[2] II: *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem., **266**, 331 (1951).

[3] *H. L. Wells* und *J. M. Willis*, Amer. J. Sci. (4) **12**, 190 (1901). — *M. A. Högbom*, Bull. Soc. chim. France (2) **35**, 60 (1881).

Es sind also vor allem für die in Wasser Zersetzung erleidenden Substanzen Untersuchungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln von besonderem Interesse.

Tellurtetrachlorid wurde entweder durch Chlorierung des Metalles oder durch Umsetzung von Tellurpulver mit geschmolzenem Jodmonochlorid erhalten[4]. Zur Erhöhung der Ausbeute erwies sich bei der Extraktion von Jod und Jodmonochlorid die Verwendung von wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gegenüber Tetrachlorkohlenstoff wegen der noch geringeren Löslichkeit

Abb. 1. Spezifische Leitfähigkeiten der Lösungen von Tellurtetrachlorid in wasserfreiem Arsentrichlorid bei 24°.

von Tellurtetrachlorid als günstig. Es wurde gereinigtes Arsentrichlorid verwendet, dessen Eigenleitfähigkeit $4 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm betrug.

Tabelle 1. Spezifische Leitfähigkeiten der Lösungen von Tellurtetrachlorid in wasserfreiem Arsentrichlorid bei 24° C.

$\frac{\text{Mole } TeCl_4}{\text{Liter } AsCl_3}$	$\varkappa (\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1})$	$\frac{\text{Mole } TeCl_4}{\text{Liter } AsCl_3}$	$\varkappa (\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1})$
0	$3{,}81 \cdot 10^{-7}$	0,0324	$9{,}60 \cdot 10^{-5}$
0,00205	$7{,}22 \cdot 10^{-6}$	0,0377	$1{,}18 \cdot 10^{-4}$
0,00611	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$	0,0442	$1{,}42 \cdot 10^{-4}$
0,00905	$1{,}88 \cdot 10^{-5}$	0,0523	$1{,}72 \cdot 10^{-4}$
0,0125	$2{,}90 \cdot 10^{-5}$	0,0553	$1{,}82 \cdot 10^{-4}$
0,0174	$4{,}32 \cdot 10^{-5}$	0,0610	$2{,}09 \cdot 10^{-4}$
0,0228	$6{,}28 \cdot 10^{-5}$	0,0638	$2{,}20 \cdot 10^{-4}$
0,0263	$7{,}58 \cdot 10^{-5}$	0,0731	$2{,}51 \cdot 10^{-4}$

[4] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 169 (1951).

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in einem mit Schliffkappenverschluß versehenen Leitfähigkeitsgefäß mit festen platinierten Elektroden. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. in das Meßgefäß eindestilliert, unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit anteilweise das Tellurtetrachlorid hinzugefügt und nach jeweils kräftigem Schütteln abgelesen. Zur Ablesung diente ein Philoskop, für dessen Überlassung ich Herrn Dozent *A. Maschka* aufrichtig danke.

Fügt man Tetramethylammoniumchlorid, das in Arsentrichlorid die Solvobase Tetrachloroarsenit bildet, zu einer solchen Lösung, so färbt sich diese sofort kanariengelb. Die in der Lösung ablaufenden Vorgänge

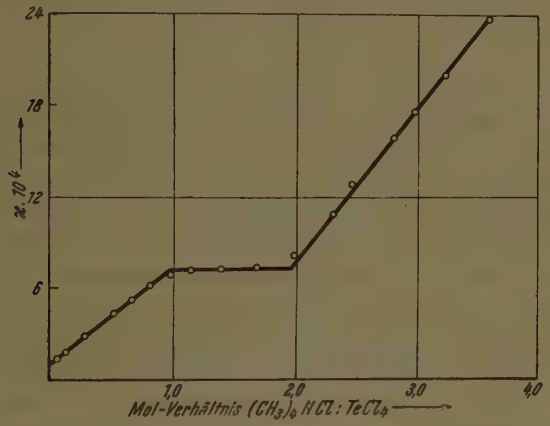


Abb. 2. Konduktometrische Titration einer Lösung von Tellurtetrachlorid in wasserfreiem Arsentrichlorid mit Tetramethylammoniumchlorid bei 22°. Vorgelegt wurden: 111,9 mg $TeCl_4$ in 27,5 g $AsCl_3$.

wurden zunächst an Hand einer Leitfähigkeitstitration verfolgt. Dabei steigt die spezifische Leitfähigkeit zunächst an. Beim Überschreiten des Verhältnisses $[(CH_3)_4N]Cl : TeCl_4 = 1 : 1$ tritt ein deutlicher Knickpunkt auf (Abb. 2). Von da an bleibt bei weiterer Zugabe von Tetramethylammoniumchlorid die Leitfähigkeit beinahe konstant. Es entsteht nach erfolgter Bildung eines Zwischenproduktes das nur mäßig dissoziierte Tetramethylammoniumhexachlorotellurit (s. u.). Erst nach Beendigung der Bildung dieses Salzes tritt der steile Leitfähigkeitsanstieg auf, der auf die Gegenwart des stark dissoziierten solvobasischen Tetramethylammoniumtetrachloroarsenites zurückgeht.

Weitere Aufschlüsse über die entstehenden Produkte erbrachten präparative Versuche. Beim Zusammenbringen der Komponenten im Molverhältnis 1 : 1 in $AsCl_3$ fallen beim Einengen der Lösung i. Vak. gelbe Kristalle aus, die nach 4stündigem Abpumpen an der Ölpumpe bei Zimmertemp. Gewichtskonstanz erreichen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $[(CH_3)_4N]Cl \cdot TeCl_4 \cdot AsCl_3$. Da auf Grund des Leit-

Tabelle 2. Konduktometrische Titration einer Lösung von 0,1119 g $TeCl_4$ in 27,5 g $AsCl_3$ mit $[(CH_3)_4N]Cl$ bei 22° C.

g $(CH_3)_4NCl$	Mol-Verhältnis	$\varkappa$ ($Ohm^{-1}\,cm^{-1}$)	g $(CH_3)_4NCl$	Mol-Verhältnis	$\varkappa$ ($Ohm^{-1}\,cm^{-1}$)
—	—	$8{,}72 \cdot 10^{-5}$	0,0627	1,38	$7{,}24 \cdot 10^{-4}$
0,0028	0,062	$1{,}31 \cdot 10^{-4}$	0,0758	1,68	$7{,}32 \cdot 10^{-4}$
0,0062	0,136	$1{,}83 \cdot 10^{-4}$	0,0891	1,97	$8{,}12 \cdot 10^{-4}$
0,0126	0,28	$2{,}80 \cdot 10^{-4}$	0,1044	2,31	$1{,}08 \cdot 10^{-3}$
0,0228	0,51	$4{,}23 \cdot 10^{-4}$	0,1118	2,44	$1{,}28 \cdot 10^{-3}$
0,0297	0,66	$5{,}19 \cdot 10^{-4}$	0,1269	2,80	$1{,}59 \cdot 10^{-3}$
0,0361	0,80	$6{,}25 \cdot 10^{-4}$	0,1344	2,97	$1{,}76 \cdot 10^{-3}$
0,0441	0,97	$6{,}83 \cdot 10^{-4}$	0,1410	3,23	$2{,}02 \cdot 10^{-3}$
0,0517	1,14	$7{,}20 \cdot 10^{-4}$	0,1627	3,59	$2{,}39 \cdot 10^{-3}$

fähigkeitsdiagramms deutlich Umsetzung zu einem Produkt erkennbar ist, dessen Dissoziation geringer ist, als die von Tetramethylammoniumtetrachloroarsenit, so ist die Möglichkeit eines vollständigen solvolytischen Zerfalles eines etwa zunächst entstandenen Pentachlorotellurites ausgeschlossen. Die Versuchsergebnisse gestatten es allerdings nicht, ganz eindeutig zwischen den beiden folgenden Möglichkeiten zu entscheiden:

a) Es entsteht Pentachlorotellurit mit einem „*Kristall-Arsentrichlorid*“:

$$[(CH_3)_4N]AsCl_4 + AsCl_2TeCl_5 \rightleftarrows [(CH_3)_4N]\,[TeCl_5]AsCl_3 + AsCl_3.$$

b) Es entsteht ein „*chloroarseniumsaures Salz*“ des Hexachlorotellurites:

$$[(CH_3)_4N]AsCl_4 + (AsCl_2)_2TeCl_6 \rightleftarrows [(CH_3)_4N]\,[AsCl_2]\cdot[TeCl_6] + 2\,AsCl_3.$$

In beiden Fällen reagiert Tellurtetrachlorid als Ansolvosäure, während die aus der Ansolvobase $[(CH_3)_4N]Cl$ und dem Lösungsmittel entstehende Verbindung $[(CH_3)_4N]AsCl_4$ stets als Solvobase fungiert. Beide Reaktionen stellen also Solvoneutralisationen zwischen Ansolvosäure und Solvobase in $AsCl_3$ dar[5]. Für die Annahme einer Solvosäure, dem Dichloroarseniumhexachlorotellurit, spricht außerdem das Leitvermögen und die hellgelbe Farbe der Lösung.

Da in $AsCl_3$ bisher keine kristall-$AsCl_3$-haltigen Verbindungen nachgewiesen wurden und zufolge des relativ hohen Molvolumens von $AsCl_3$ die Bildung von stabilen Verbindungen dieser Art nicht sehr wahrscheinlich ist, wird man die Reaktion nach Möglichkeit b als 1. Stufe der Solvoneutralisation unter Bildung des solvosauren Salzes auffassen dürfen. Letzteres ist dadurch ausgezeichnet, daß es die solvosaure Gruppe $[AsCl_2^+]$ in der Molekel enthält. Für diese Auffassung spricht vor allem der Fortgang der Solvoneutralisation bei weiterer Zugabe der Ansolvobase. In diesem Zusammenhang mag erwähnt werden, daß diese Deutung auch

[5] Siehe *H. Spandau* und *V. Gutmann*, Angew. Chem., im Druck.

den beim vierwertigen Zinn obwaltenden Verhältnissen besser gerecht wird als die Möglichkeit der Solvolyse, die für diesen Fall in Arbeit II vermutet wurde[2]. Weitere präparative Versuche haben gezeigt, daß auch die Verbindung $[(CH_3)_4N][AsCl_2][SnCl_6]$ in reinem Zustand isoliert werden kann.

Die i. Vak. bis zum Konstantwerden des Gewichtes vom Lösungsmittel befreiten Produkte wurden in verd. Natronlauge gelöst und ein Teil davon zur Chlorbestimmung als Silberchlorid verwendet. In einem anderen Teil wurde nach dem Ansäuern mit HCl in der Siedehitze mit SO_2 Tellur ausgefällt und das vom SO_2 befreite Filtrat zur Arsenbestimmung als Trisulfid verwendet. Das aus gleichen Molen Tellurtetrachlorid und Tetramethylammoniumchlorid erhaltene Produkt gab folg nde Werte: Gef.: Te 23,6, As 14,1, Cl 51,1%; ber. für $[(CH_3)_4N][AsCl_2][TeCl_6]$: Te 23,2, As 13,6, Cl 51,6%.

Aus 2 Molen Tetramethylammoniumchlorid und einem Mol Tellurtetrachlorid entstand ein Produkt folgender Zusammensetzung: Te 24,7, Cl 44,0, As 1,3%; ber. für $[(CH_3)_4N]_2TeCl_6$: Te 26,1, Cl 43,8%.

In der 2. Neutralisationsstufe entsteht also ein nur geringe Mengen Arsen enthaltendes Hexachlorotellurit. Damit steht auch die Formulierung des Zwischenproduktes als solvosaures Hexachlorotellurit im Einklang. Allerdings konnte nicht entschieden werden, ob der geringe Arsengehalt des Solvosalzes Hexachlorotellurit auf Absorption des Lösungsmittels oder auf ein solvolytisches Gleichgewicht zurückgeht.

Herrn Professor Dr. *A. Klemenc* danke ich für die Förderung der Arbeit.

Zusammenfassung.

Tellurtetrachlorid verhält sich in wasserfreiem Arsentrichlorid als Ansolvosäure. Bei Reaktion mit der Solvobase Tetramethylammoniumchloroarsenit entsteht in erster Stufe der Solvoneutralisation solvosaures Hexachlorotellurit $[(CH_3)_4N][AsCl_2][TeCl_6]$, das den solvosauren Bestandteil des Lösungsmittels $[AsCl_2^+]$ enthält und erst in zweiter Stufe das Solvosalz Tetramethylammoniumhexachlorotellurit.

Das Solvosystem Phosphoroxychlorid I.

Eigenleitfähigkeit und Eigendissoziation.

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dez. 1951.)

Im Zuge von Untersuchungen über die Eigenschaften protonenfreier ionisierender Lösungsmittel (Solvosysteme) wurde Phosphoroxychlorid in den Kreis der Betrachtungen einbezogen. Phosphoroxychlorid ist zwischen + 1,25° und + 106° flüssig. Seine geringe Eigenleitfähigkeit entspricht etwa der des Wassers und seine Dielektrizitätskonstante ist sogar etwas größer als die des verflüssigten Schwefeldioxyds. Schon in diesen wenigen physikalischen Eigenschaften erinnert es also an andere ionisierende Lösungsmittel, von denen es sich anderseits durch ein relativ großes Molvolumen von 101,8 beim Siedepunkt unterscheidet. Da bei der Beurteilung der ionisierenden Eigenschaften eines Stoffes auch das Molvolumen herangezogen wird[1], ist es von Interesse, Untersuchungen an Solvosystemen mit relativ großem Molvolumen, wie es übrigens auch beim Arsentrichlorid der Fall ist[2], durchzuführen. Phosphoroxychlorid besitzt ein ausgeprägtes Lösevermögen für zahlreiche anorganische und organische Stoffe, von denen manche, wie *P. Walden*[3] am Beispiel des Tetramethylammoniumjodids und des Triphenylsulfinjodids schon gezeigt hat, in der Lösung elektrolytische Dissoziation erfahren. Es war also zu erwarten, daß Phosphoroxychlorid sich als ein Solvosystem erweisen würde, in dem die gelösten Elektrolyte entsprechend ihrem Verhalten als Solvobasen, Solvosäuren und Solvosalze klassifizierbar sein werden[4].

[1] *G. Jander*, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln. Berlin: Springer-Verlag. 1949.

[2] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem., **266**, 330 (1951).

[3] *P. Walden*, Z. anorg. allg. Chem. **25**, 212 (1900).

[4] *H. Spandau* und *V. Gutmann*, Angew. Chem., im Druck.

An die Spitze der Betrachtungen sei eine kurze Übersicht über einige physikalische Konstanten des Lösungsmittels gestellt:

Tabelle 1. Physikalische Konstante von Phosphoroxychlorid.

Molgewicht	153,39
Schmelzpunkt	+ 1,25°
Siedepunkt (760 Torr)	+ 105,8°
Kritische Temperatur	+ 329° [5]
Molvolumen beim Siedepunkt	101,85*
Dichte der Flüssigkeit bei 25°	1,648*
Spezifische Leitfähigkeit bei 25°	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1} [6]
	$1{,}63 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1}*
Dielektrizitätskonstante bei 22°	13,9[7]
Kryoskopische Konstante	76,8[8]
Ebullioskopische Konstante	54,7[9]
Oberflächenspannung bei 18°	31,9 dyn/cm[5]
Schmelzwärme	3,07 kcal/Mol[8]
Verdampfungswärme (Sdp.)	8,06 kcal/Mol[9]
*Trouton*sche Konstante	21,3 cal/Grad
Bildungswärme der Flüssigkeit	146 kcal/Mol[10]
Kinematische Viskosität bei 22°	0,669 Centistokes*

Die mit einem * bezeichneten Werte sind der vorliegenden Arbeit entnommen.

Da sich nur Spuren von Verunreinigungen sehr störend bemerkbar machen können (Spuren von Wasser erhöhen z. B. die Leitfähigkeit um 1 bis 2 Größenordnungen), wird die Reindarstellung kurz besprochen: *Walden*[6] behandelte das handelsübliche Produkt zur Entwässerung mit Phosphorpentoxyd. Die entstehende Metaphosphorsäure kann dann durch Destillation getrennt werden, nicht aber der durch vorangegangene Hydrolyse entstandene Chlorwasserstoff. Daher haben *Cady* und *Taft*[11] die Flüssigkeit über Natrium destilliert, wobei es allerdings mitunter zu explosionsartiger Reaktion kam. Es erwies sich im Verlaufe der Arbeiten am zweckmäßigsten, Phosphoroxychlorid zunächst über eine 30 cm hohe Kolonne (Schliffapparatur) zu destillieren, dann mit metallischem Natrium zur Bindung des Chlorwasserstoffes vorsichtig am Rückflußkühler zu erwärmen und nach dem Erkalten 2mal im Hochvak. zu destillieren. Unter diesen Bedingungen kam es niemals zu heftigen Reaktionen. Das so erhaltene Produkt ist dann frei von Verunreinigungen und wird im folgenden als „hochgereinigtes Phosphoroxychlorid" bezeichnet werden.

Die spezifische Leitfähigkeit des flüssigen Phosphoroxychlorids wurde von *Walden*[2] zu $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ bei 105° und in einer späteren Arbeit[6] zu

[5] *W. Ramsay* und *J. Shields*, J. chem. Soc. London **63**, 1108 (1893).
[6] *P. Walden*, Z. physik. Chem. **43**, 445 (1903).
[7] *H. Schlundt*, J. physic. Chem. **5**, 515 (1901).
[8] *P. Walden*, Z. anorg. allg. Chem. **68**, 307 (1910).
[9] *P. Walden*, Z. physik. Chem. **65**, 271 (1909).
[10] *J. Thomsen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2619 (1883).
[11] *H. P. Cady* und *R. Taft*, J. physic. Chem. **29**, 1057 (1925).

$1{,}7 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm bei 25° angegeben. Hochgereinigtes Phosphoroxychlorid zeigte eine nur etwas geringere spezifische elektrische Leitfähigkeit von $1{,}55 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm bei 20°. Die Untersuchung ihrer Temperaturfunktion ergab folgendes:

Unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes beträgt das spezifische Leitvermögen $1{,}26 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm und zeigt bei steigender Temperatur einen steten schwach positiven Temperaturkoeffizienten (Abb. 1). Bei 60° beginnt sich die Steigungstangente der Kurve allmählich etwas zu

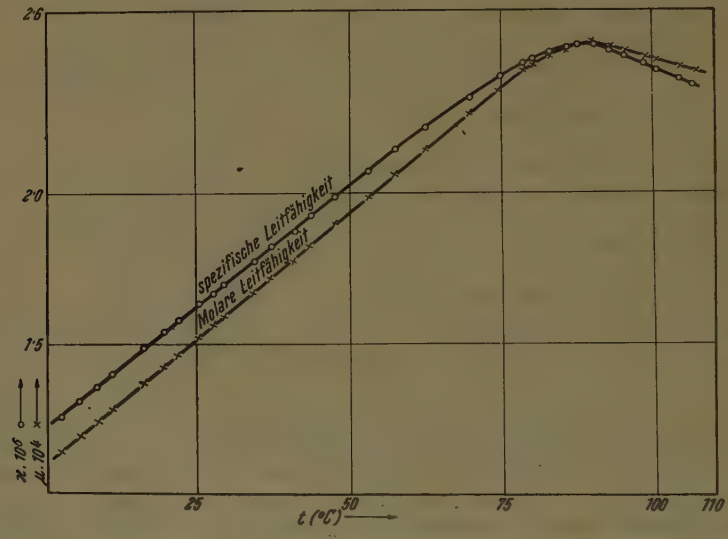


Abb. 1. Leitvermögen von hochgereinigtem Phosphoroxychlorid als Temperaturfunktion.

verflachen und bei 88° wird das Maximum der spezifischen Leitfähigkeit von $2{,}49 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm erreicht, nach dessen Überschreiten die Leitfähigkeit bis zum Siedepunkt auf den Wert von $2{,}35 \cdot 10^{-6}$ $Ohm^{-1}cm^{-1}$ stetig und schwach reversibel abfällt. Auch unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Dichte nach pyknometrischen Messungen (Berechnung der molaren Leitfähigkeit) bleibt das Maximum erhalten (Tabelle 2).

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in einem mit Schliffkappenverschluß und platinierten Elektroden ausgestatteten Leitfähigkeitsgefäß. Hochgereinigtes Phosphoroxychlorid wurde im Vak. hineindestilliert, dann mit trockenem Stickstoff gefüllt und verschlossen. Zur Ablesung diente ein Gerät mit optischer Ablesung (Philoskop). Zur Aufrechterhaltung der Temperaturkonstanz diente ein mit Rührung versehenes Paraffinbad, während für die Messungen unter 45° ein Wasserthermostat diente.

Das Maximum der Leitfähigkeit tritt nur bei hochgereinigtem Phosphoroxychlorid deutlich in Erscheinung. Die Auflösungen verschiedener

Tabelle 2. Dichte, Molvolumen, spezifische und molekulare Leitfähigkeit von hochgereinigtem Phosphoroxychlorid in Abhängigkeit von der Temperatur.

t (° C)	d_4^t	Mol-Volumen	$\varkappa$ ($Ohm^{-1}cm^{-1}$)	Molare Leitfähigkeit (μ) ($Ohm^{-1}cm^2$)
1,8	1,690	90,71	$1{,}26 \cdot 10^{-6}$	$1{,}14 \cdot 10^{-4}$
5,1	1,684	91,12	$1{,}31 \cdot 10^{-6}$	$1{,}19 \cdot 10^{-4}$
8,0	1,678	91,40	$1{,}36 \cdot 10^{-6}$	$1{,}24 \cdot 10^{-4}$
10,3	1,673	91,67	$1{,}40 \cdot 10^{-6}$	$1{,}28 \cdot 10^{-4}$
15,8	1,663	92,24	$1{,}49 \cdot 10^{-6}$	$1{,}37 \cdot 10^{-4}$
19,2	1,659	92,43	$1{,}54 \cdot 10^{-6}$	$1{,}42 \cdot 10^{-4}$
21,7	1,655	92,70	$1{,}58 \cdot 10^{-6}$	$1{,}46 \cdot 10^{-4}$
25,0	1,648	93,06	$1{,}63 \cdot 10^{-6}$	$1{,}52 \cdot 10^{-4}$
27,7	1,644	93,31	$1{,}67 \cdot 10^{-6}$	$1{,}56 \cdot 10^{-4}$
29,2	1,642	93,42	$1{,}70 \cdot 10^{-6}$	$1{,}59 \cdot 10^{-4}$
34,2	1,632	93,98	$1{,}77 \cdot 10^{-6}$	$1{,}66 \cdot 10^{-4}$
37,0	1,628	94,23	$1{,}82 \cdot 10^{-6}$	$1{,}72 \cdot 10^{-4}$
41,0	1,620	94,56	$1{,}87 \cdot 10^{-6}$	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$
43,6	1,616	94,92	$1{,}92 \cdot 10^{-6}$	$1{,}82 \cdot 10^{-4}$
47,7	1,609	95,36	$1{,}99 \cdot 10^{-6}$	$1{,}90 \cdot 10^{-4}$
53,3	1,599	95,93	$2{,}07 \cdot 10^{-6}$	$1{,}99 \cdot 10^{-4}$
57,3	1,592	96,36	$2{,}14 \cdot 10^{-6}$	$2{,}06 \cdot 10^{-4}$
62,5	1,582	96,95	$2{,}21 \cdot 10^{-6}$	$2{,}14 \cdot 10^{-4}$
69,8	1,570	97,70	$2{,}31 \cdot 10^{-6}$	$2{,}26 \cdot 10^{-4}$
75,0	1,561	98,30	$2{,}38 \cdot 10^{-6}$	$2{,}34 \cdot 10^{-4}$
78,7	1,554	98,69	$2{,}43 \cdot 10^{-6}$	$2{,}40 \cdot 10^{-4}$
80,2	1,552	98,84	$2{,}44 \cdot 10^{-6}$	$2{,}41 \cdot 10^{-4}$
83,0	1,546	99,22	$2{,}46 \cdot 10^{-6}$	$2{,}44 \cdot 10^{-4}$
86,2	1,541	99,56	$2{,}48 \cdot 10^{-6}$	$2{,}47 \cdot 10^{-4}$
87,8	1,538	99,73	$2{,}49 \cdot 10^{-6}$	$2{,}48 \cdot 10^{-4}$
90,2	1,534	99,99	$2{,}48 \cdot 10^{-6}$	$2{,}48 \cdot 10^{-4}$
92,5	1,530	100,27	$2{,}47 \cdot 10^{-6}$	$2{,}47 \cdot 10^{-4}$
94,8	1,526	100,52	$2{,}45 \cdot 10^{-6}$	$2{,}46 \cdot 10^{-4}$
98,0	1,520	100,92	$2{,}42 \cdot 10^{-6}$	$2{,}44 \cdot 10^{-4}$
100,5	1,516	101,17	$2{,}40 \cdot 10^{-6}$	$2{,}43 \cdot 10^{-4}$
104,0	1,510	101,60	$2{,}37 \cdot 10^{-6}$	$2{,}42 \cdot 10^{-4}$
105,8	1,506	101,85	$2{,}35 \cdot 10^{-6}$	$2{,}40 \cdot 10^{-4}$

Salze in flüssigem Phosphoroxychlorid, die leitende Lösungen bilden, zeigen, wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden soll, hingegen häufig einen positiven Temperaturkoeffizienten.

Wie weitere Messungen ergaben, zeigt im Gegensatz zum elektrischen Leitvermögen nicht nur die Dichte, sondern auch die Viskosität des Lösungsmittels einen normalen Gang mit der Temperatur (Abb. 2). Die Ionen erhalten durch die bei Temperaturerhöhung fallende Viskosität eine erhöhte Beweglichkeit, so daß der über 88° auftretende negative Temperaturkoeffizient der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit nicht

auf rein physikalische Effekte zurückzuführen ist. Es handelt sich vielmehr um eine Ionenverminderung bei erhöhten Temperaturen, deren negativer Leitfähigkeitseffekt sogar die durch die abnehmende Viskosität erhöhte Ionenbeweglichkeit überkompensiert.

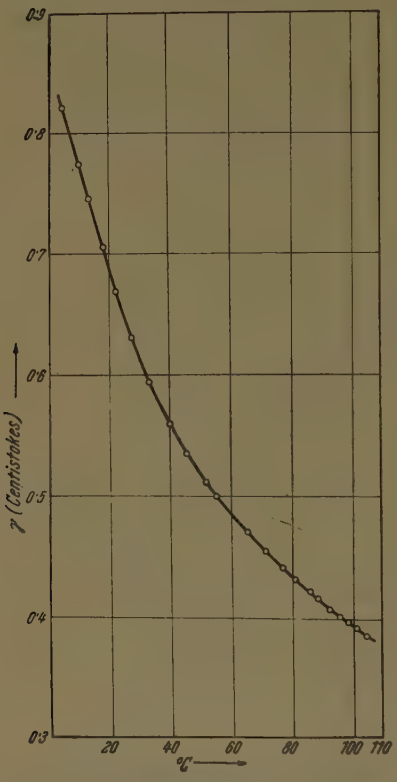


Abb. 2. Kinematische Viskosität von hochgereinigtem Phosphoroxychlorid als Funktion der Temperatur.

Tabelle 3. Dichte, kinematische Viskosität und dynamische Viskosität von hochgereinigtem Phosphoroxychlorid in Abhängigkeit von der Temperatur.

t (° C)	ν (Centistokes)	d_4^t	η (Centipoises)
4,5	0,820	1,685	1,3817
10,1	0,771	1,675	1,2912
13,0	0,746	1,670	1,2457
18,2	0,707	1,661	1,1740
22,0	0,669	1,654	1,1119
27,0	0,631	1,646	1,0385
33,5	0,594	1,635	0,9709
40,1	0,558	1,622	0,9052
45,0	0,535	1,614	0,8634
50,9	0,514	1,603	0,8238
55,0	0,499	1,596	0,7964
65,5	0,471	1,578	0,7431
71,0	0,454	1,570	0,7118
77,0	0,440	1,557	0,6849
81,0	0,430	1,550	0,6665
85,9	0,420	1,542	0,6475
88,0	0,415	1,538	0,6382
92,5	0,404	1,530	0,6181
96,0	0,397	1,524	0,6051
98,2	0,393	1,520	0,5838
104,0	0,381	1,510	0,5752
105,5	0,375	1,507	0,5650

Die Viskositätsmessungen wurden in einem *Ubbelohde*-Viskosimeter mit hängendem Kugelniveau und Kapillare Nr. 1 ausgeführt, für dessen Überlassung ich Herrn Dozent *Maschka* danke. Alle vom Gerät ausgehenden Verbindungen mit der Atmosphäre waren durch Blaugel vor Feuchtigkeitszutritt gesichert. Zur Aufrechterhaltung der Meßtemperatur wurden die bei den Leitfähigkeitsmessungen vermerkten Bedingungen eingehalten.

Ähnliche Effekte sind auch bei anderen Solvosystemen bekannt. So zeigt z. B. das Bromtrifluorid einen durchwegs negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit[12]. Die geschmolzenen Jodhalogenide Jod-

[12] *A. A. Banks, H. J. Emeléus* und *A. A. Woolf*, J. chem. Soc. London **1949**, 2861.

monochlorid[13] und Jodbromid[14], die beide[15] ebenso wie Bromtrifluorid[16] als ionisierende Lösungsmittel (Solvosysteme) fungieren, zeigen Maxima der elektrischen Leitfähigkeit bei bestimmten Temperaturen. Wie auch in diesen Fällen wird die Eigenleitfähigkeit des Phosphoroxychlorids praktisch auf das Vorherrschen der 1. Dissoziationsstufe beruhen:

$$POCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+ + Cl^-.$$

Inwieweit das entstehende Chloridion bzw. das Kation Solvatisierungstendenzen besitzen, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden. In Analogie mit anderen protonenfreien Solvosystemen wäre es durchaus möglich, daß die Eigendissoziation richtiger durch das folgende Gleichgewicht mit solvatisiertem Anion wiedergegeben wird, wofür auch die folgenden Überlegungen sprechen:

$$2\,POCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+ + POCl_4^-.$$

Allgemein nimmt die Solvatbeständigkeit mit steigender Temperatur ab, dies bei Phosphoroxychlorid-Solvaten um so mehr, da dieses ein relativ großes Molvolumen besitzt. Da die Ionensolvatisierung vor allem bei schwachen Elektrolyten der energiespendende Vorgang der Dissoziation ist, mag die Unbeständigkeit des $POCl_4^-$-Ions die Tendenz zur Rekombination des entsolvatisierten Chloridions mit dem ebenfalls bei steigender Temperatur weniger stabilen $POCl_2^+$-Ion zu undissoziierten $POCl_3$-Molekeln erklären.

Für das Vorliegen von [$POCl_2^+$]-Ionen sprechen auch einige elektrolytische Studien von *Cady* und *Taft*[11], die allerdings diese Möglichkeit nicht ins Auge fassen. Bei der Elektrolyse einer Lösung von wasserfreiem Eisen-III-chlorid in Phosphoroxychlorid beobachteten sie eine Reduktion von drei- zu zweiwertigem Eisen, sowie an der Kathode die Bildung einer sehr geringen Menge eines stark reduzierend wirkenden Stoffes, dessen Eigenschaften an die von Hypophosphiten erinnerten (z. B. Entfärbung einer $KMnO_4$-Lösung). Unter Annahme des oben angeführten Dissoziationsschemas würde primär $\langle POCl_2 \rangle$ kathodisch entladen werden, das sofort unter Disproportionierung zu POCl und $POCl_3$ zerfallen könnte:

$$POCl_2^+ + \ominus \rightarrow \langle POCl_2 \rangle,$$

$$2\langle POCl_2 \rangle \rightarrow POCl + POCl_3.$$

Besson[17] will das nur unbeständige stark reduzierende Phosphoroxymonochlorid POCl im festen Zustand durch vorsichtige Hydrolyse

[13] *N. N. Greenwood* und *H. J. Emeléus*, J. chem. Soc. London **1950**, 987.
[14] *J. A. Fialkow* und *N. I. Goldman*, Zhur. Obshchei Khim. **11**, 910 (1941).
[15] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 151 (1951); Mh. Chem. **81**, 56 (1951).
[16] *V. Gutmann*, Angew. Chem. **62**, 312 (1950).
[17] *A. Besson*, C. R. Acad. Sci. Paris **125**, 771 (1897).

von Phosphortrichlorid erhalten haben. Seine Angaben werden zur Zeit überprüft. Sicherlich könnte jedoch diese Verbindung, auch wenn sie nicht isolierbar wäre, in der Lösung ihre reduzierende Wirkung z. B. auf Eisen-III-salze entfalten:

$$POCl + 2\,FeCl_3 = POCl_3 + 2\,FeCl_2.$$

Anodisch würde durch Entladung des $POCl_4^-$-Ions Chlorentwicklung zu erwarten sein:

$$POCl_4^- + \oplus \rightarrow \langle POCl_4 \rangle,$$

$$\langle POCl_4 \rangle \rightarrow POCl_3 + {}^1/_2\,Cl_2.$$

Von einer solchen berichten allerdings die genannten Autoren nichts, doch mag ihnen eine solche wegen der geringfügigen, in der Zeiteinheit transportierten Strommenge visuell schwer zu beobachtende entgangen sein, zumal sie keine Vorkehrungen zur Sammlung gasförmiger Produkte getroffen hatten. Für die weiteren Arbeiten wird daher als Arbeitshypothese das eben dargelegte Dissoziationsschema beibehalten werden.

Herrn Professor Dr. *A. Klemenc* danke ich aufrichtig für das rege Interesse an der Arbeit.

Zusammenfassung.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit, die kinematische Viskosität und die Dichte von hochgereinigtem Phosphoroxychlorid wurden im Temperaturbereich zwischen + 2° und + 105° gemessen. Bei 20° beträgt die spezifische Eigenleitfähigkeit $1{,}55 \cdot 10^{-6}\,Ohm^{-1}cm^{-1}$, die kinematische Viskosität 0,690 Centistokes, die Dichte $d_4^{20} = 1{,}648$ und das Molvolumen 93,06. Während die Leitfähigkeit bei 88° ein Maximum durchläuft, nehmen Dichte und Viskosität einen normalen Verlauf mit der Temperatur. Die Ergebnisse werden durch Eigendissoziation und deren Temperaturabhängigkeit gedeutet.

Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Methan-Luftgemischen in der Nähe der Zündgrenzen.

Von

H. Mache, W. Kozak und A. Zappe.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

Mit 10 Abbildungen und 1 Diagramm.

(Eingelangt am 20. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

Als untere bzw. obere Zündgrenze definiert man das kleinste bzw. größte Mischungsverhältnis (MV) eines brennbaren Gasgemenges, bei dem eine Zündung zu einer von selbst fortschreitenden Verbrennung in Form einer stationären Brennfläche im strömenden oder einer Explosion im ruhenden Gemenge führt. Unterhalb bzw. oberhalb dieser Zündgrenzen gibt es wohl im Gemenge bei hinreichender Anregung, z. B. über einer Zündflamme, einem glühenden Draht oder über einem elektrischen Funken auch noch Verbrennungserscheinungen, für welche die Spitze oder Haube (spire, cap) der *Davy*schen Flamme in der Grubenlampe das klassische Beispiel ist. Doch verschwinden diese Art Flammen („unselbständige Flammen") sofort, wenn man die Zündquelle beseitigt, und sind nicht fähig, sich im strömenden Gemisch von selbst zu erhalten oder im ruhenden weiter fortzupflanzen.

Natürlich sind die MV, die an den beiden Zündgrenzen beobachtet werden, von äußeren Umständen abhängig. Als solche kommen, neben Art und Intensität der Zündung, Temperatur und Druck des Gemisches, besonders auch die Wärmeableitung an die Umgebung in Frage, so daß die Lage der Zündgrenzen nur für einen jeweiligen Fall präzise anzugeben ist. Allgemein haben alle Faktoren, welche die Verbrennungsgeschwindigkeit (VbG) steigern, eine Erweiterung des Zündbereiches zur Folge. Desungeachtet läßt sich aber die noch immer offene Frage nach dem Wert, den die VbG an den Zündgrenzen besitzt, unabhängig von deren Lage eindeutig beantworten.

I. Untere Zündgrenze.

Man wird geneigt sein anzunehmen, daß die VbG an der unteren Zündgrenze mit dem Wert Null beginnt. Doch wurden, wie *W. Jost* bemerkt[1] (S. 123), VbG unterhalb eines gewissen Wertes, der für die meisten Brenngase zwischen 20 bis 10 cm/s liegt, kaum beobachtet. Das dürfte hauptsächlich darin seinen Grund haben, daß sich die aufrechte Flamme schon früher vom Brennerrohr abhebt. So wird das folgende Verfahren erwünscht sein, das sowohl die Lage der Zündgrenzen (in dem bestimmten Fall), wie die Werte der VbG in ihrer unmittelbaren Nähe zu messen gestattet. Es beruht auf der Anwendung des verkehrten Kegels zur Ermittlung der VbG, wie sie an anderer Stelle vor kurzem beschrieben wurde[2]. Sein Vorteil besteht darin, daß sich die Flamme auch an den Zündgrenzen in der Strömung stabil erhalten läßt und daß die Reaktion — von der Kegelspitze abgesehen — fern von allen Wänden vor sich geht, also Kühlung von außen und katalytische Einflüsse weitgehend beseitigt sind.

Aus einer Düse von 1 cm Öffnung, die auf ein 4 cm weites Messingrohr aufgesteckt ist, strömt ein CH_4-Luftgemisch. Es kann sich an einem H_2-Flämmchen entzünden, welches auf einem in der Achse der Düse angebrachten 8 cm langen Stahlröhrchen von 1 mm äußerem und nur 0,6 mm innerem Durchmesser knapp über der Düsenmündung brennt. Die H_2-Zufuhr wird solange gedrosselt, bis auf dem Röhrchen nur noch ein winziges scheibenförmiges (Durchmesser maximal 0,4 bis 0,5 mm) Flämmchen als Zündstelle übrig bleibt. Der Wasserstoffverbrauch für das Zündflämmchen war nie größer als 1 bis 2 Promille des Volumens des Gesamtgemisches. Irgendein Einfluß der H_2-Zündung auf die Messungen war nicht feststellbar. Enthält dann das Gemisch weniger als 4,5% CH_4, so sieht man über dem Flämmchen (auch im Dunkeln und mit ausgeruhtem Auge) noch keine Leuchterscheinung. Wird aber dieser Wert überschritten, so bildet sich dort eine blau leuchtende, am Fuß etwas ausgebauchte *Davy*sche Spitze, die, einer Kerzenflamme ähnlich, im Wesen eine Diffusionsflamme darstellt[3] (Abb. 1). Nur diffundiert in der Kerzenflamme das Brenngas von innen nach außen, während es hier umgekehrt von außen in die heißen, noch sauerstoffreichen Flammengase eindiffundiert, welche die Spitze füllen. Sie stammen nur zum kleinen Teil aus dem Zündflämmchen (das vornehmlich die Ausbauchung an der Basis der Spitze veranlaßt, ansonsten aber — wie oben angeführt — keinen weiteren Einfluß hat), zum größten Teil aus

[1] *W. Jost*, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Berlin: Springer-Verlag. 1939.

[2] *H. Mache*, Wr. Anz. vom 7. Dez. 1950.

[3] Über der normalen Flamme einer Grubenlampe sieht man diese Leuchterscheinung schon bei 1% CH_4-Gehalt.

den schon höher gelegenen Partien der die Spitze bildenden Reaktionszone, aus der sie emporsteigen, bis sie durch Abkühlung ihre Zündfähigkeit verloren haben. So wächst die Länge der *Davy*schen Spitze mit der Strömungsgeschwindigkeit (StrG); besonders rasch aber mit dem CH_4-Gehalt des Gemisches.

Wohl gibt auch hier die Flamme von ihrer Oberfläche Wärme und vielleicht auch reaktionsbereite Atome oder Atomgruppen nach außen in das ungezündete Gemisch ab und wird dieser Energietransport mit wachsendem Gasgehalt die Bildung einer brennflächenähnlichen Hülle

Abb. 1.
MV = 4,8%.

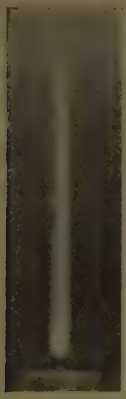


Abb. 2.
MV = 4,9%.
$c = 0$.

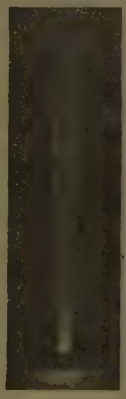


Abb. 3.
MV = 5,1%.
$c = 3{,}6 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$.

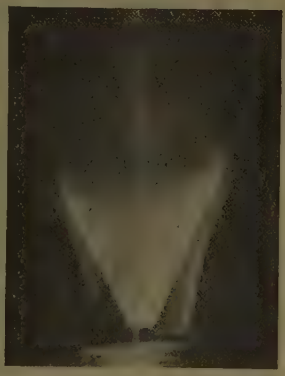


Abb. 4. Strömungslinien vor und nach der Verbrennung.

um die Spitze veranlassen; eine explosive, das heißt eine sich von selbst mit meßbarer Geschwindigkeit in das unverbrannte Gemisch fortpflanzende Brennfläche entsteht aber zunächst noch nicht. Erst wenn die Spitze im Bereich der homogenen Strömung (bis zu etwa 6 cm Höhe über dem Düsenrand) die Form eines Zylindermantels angenommen hat (Abb. 2), bewirkt eine weitere Gaszufuhr die Bildung eines verkehrten Kegelmantels, also einer gegen die Strömung unter einem Winkel α geneigten Brennfläche (Abb. 3), die sich in dem mit der StrG u aufsteigenden Gemisch in dieser schrägen Lage nur dann stationär erhalten kann, wenn sie in der Richtung ihrer Normalen mit einer VbG

$$c = u \cdot \sin \alpha \qquad (1)$$

nach außen fortschreitet.

Die untere Zündgrenze ist also unter den gegebenen Verhältnissen durch das MV gegeben, bei dem die Flamme gerade die Form eines Zylinders hat. Erst wenn sich der Zylinder nach oben erweitert, ist das Gemisch explosiv.

Doch gilt die obige einfache Formel, wie l. c. gezeigt wurde, nur so lange, als das aus der Düse austretende Gemisch parallel strömt.

Wird das Gemisch mit wachsendem Gasgehalt so explosiv, daß durch den Rückdruck der beschleunigten Flammengase die Strömung aufhört parallel zu sein, so zeigt sich das in Abb. 4 festgehaltene Strömungsbild, wie es schon *Lewis* und *v. Elbe* über einem Rohr von rechteckigem Querschnitt beobachtet haben[4].

Hier wurde dem Gemisch Tabakrauch und Kohlenstaub beigemengt. Man sieht einerseits am Rauch, wie sich die Strömungsfäden des Gemisches nach auswärts krümmen, so daß sich der Strahlquerschnitt von $r^2\pi$ auf $R^2\pi$ vergrößert; anderseits an den glühenden Aschenteilchen des Kohlenstaubes, wie die Strömung nach Passieren der Brennfläche und nach Wegfall des Strömungswiderstandes, den jede Brennfläche hervorruft, sofort wieder achsenparallel wird. Soweit die Brennfläche ein vollkommener Kegelmantel ist, ergibt sich dann die VbG gemäß der Formel[2]

$$c = \left(\frac{r}{R}\right)^2 u \cdot \sin\alpha = \frac{V}{R^2\pi} \cdot \sin\alpha, \qquad (2)$$

wo $V = r^2\pi \cdot u$ das sekundlich verbrannte Volumen des Gemisches bedeutet.

Abb. 5. MV = 5,6%. $c = 13{,}6\ \frac{\text{cm}}{\text{s}}$.

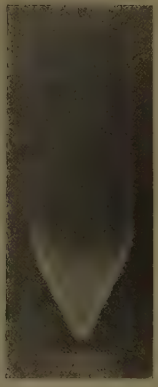


Abb. 6. MV = 6,4%. $c = 16{,}7\ \frac{\text{cm}}{\text{s}}$.

Im folgenden Diagramm werden, von der bei 4,9% liegenden Zündgrenze ausgehend, Werte der VbG für MV mitgeteilt, die bis zu 7,7% ansteigen. Zu ihrer Berechnung wurde bis zu $R = r$ (Abb. 5, MV um 5,6%) die erste Formel angewendet, von da ab (vgl. Abb. 6, MV = 6,4%) die zweite. Das Ausmessen von 2α und $2R$ geschah auf Vergrößerungen der in beiläufig natürlicher Größe erfolgten Aufnahmen. Ein Maßstab wurde jeweils mitphotographiert. Die Werte sind im Diagramm auf der Kurve I eingetragen.

Wie man aus Abb. 6 erkennt, ist $2R$, der Durchmesser der Kegelbasis, dort nicht genau zu messen, da der Kegelmantel nicht scharf endet, sondern sich in einer ringförmigen Fläche noch etwas fortsetzt, deren Leuchtkraft nach oben zu abnimmt. Es verbrennt dort CH_4, das durch Diffusion in die außen aufsteigende Luft gelangt ist und sich am äußersten Kegelrand entzündet hat. Je nachdem man den Durchmesser höher oder tiefer legt, ließen sich so ab 6%, also im oberen Teil der Kurve I, mittels Formel (2) sowohl etwas kleinere wie besonders auch größere Werte der VbG erhalten, als hier angegeben wurden. Der grundsätzliche Mangel, daß ein merklicher Teil des Gases außerhalb der Kegelfläche verbrennt, bedingt diese Unsicherheit.

[4] *B. Lewis* und *G. v. Elbe*, J. chem. Physics **11**, 75 (1943).

II. Obere Zündgrenze.

An in Luft brennenden, aufrechten Kegeln haben *L. Ubbelohde* und *M. Hofsäß* seinerzeit bemerkt[5], daß die VbG an der oberen Zündgrenze nicht gleich Null zu werden scheint. Sie erklären dies durch eine Zumischung von Sauerstoff infolge von Diffusion aus der umgebenden Luft. *L. Ubbelohde* und *O. Dommer*[6] weisen darauf hin, daß wesentlich niedrigere Werte für die VbG gasreicher Gemische erhalten werden, wenn man die Ausmessung des Kegels in einem *Teclu*schen Flammenspaltrohr vornimmt. Allerdings ist, wie *Jost* bemerkt (l. c., S. 84), auch diese Messung nicht einwandfrei, weil durch die jetzt statt Luft eindiffundieren-

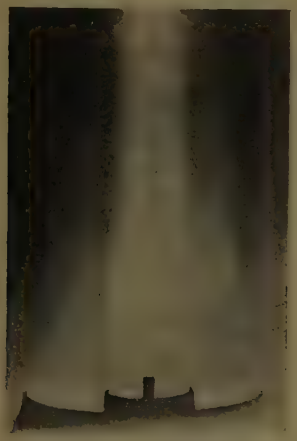


Abb. 7. Doppeldüse.

Abb. 8. MV = 16%.

den Flammengase die VbG nicht erhöht, sondern herabgesetzt sein könnte, so daß nach dieser Deutung der wahre Wert zwischen den in beiden Fällen erhaltenen zu suchen wäre. Demgegenüber bietet der verkehrte Kegel auch hier den Vorteil, daß gerade der Öffnungswinkel und die anschließenden Teile der Brennfläche, im Inneren des Gasstromes liegend, vor dem Einfluß der umgebenden Atmosphäre geschützt sind, und zwar besonders in nächster Nähe der Zündgrenze, wo der Durchmesser des Kegelrandes den der Düsenöffnung, wenigstens im homogenen Gebiet der Strömung, noch gar nicht erreicht.

Es wurde die gleiche Düse wie oben und das in ihr axial angebrachte Stahlröhrchen verwendet; nur ließ man hier zur Erzeugung der winzigen Zündflamme aus dem Röhrchen O_2 austreten. Weiters mußte, um das Umschlagen des verkehrten Kegels in die aufrechte, am Düsenrand aufsitzende Form zu verhindern, die Flamme statt in Luft in N_2 gebrannt werden. Zu diesem Zwecke wurde die als Brenner verwendete Düse in

[5] *L. Ubbelohde* und *M. Hofsäß*, Gas- u. Wasserfach 56, 1225 (1913).
[6] *L. Ubbelohde* und *O. Dommer*, Gas- u. Wasserfach 57, 733, 757, 781, 805 (1914).

eine zweite von 3,4 cm Durchmesser eingesetzt (Abb. 7), so daß zwischen ihnen ein ringförmiger Spalt von 1 cm Breite vorhanden war, aus dem das N_2 mit regulierbarer Geschwindigkeit emporstieg und den Strahl des ausströmenden Gemisches bis zu einer Höhe von etwa 5 cm ohne merkliche Verwirbelung umgab, wie man am Bild erkennt. Der austretende Strahl des Gemenges und des N_2 wurde hierbei durch Zumischen von Rauch sichtbar gemacht.

Im übrigen ergaben sich hier ganz analoge Erscheinungen wie an der unteren Zündgrenze: bei MV = 16% das Auftreten einer (graugrünen)

Abb. 9. MV = 14,1%. $c = 0$.

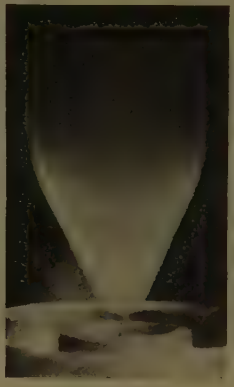


Abb. 10. MV = 11,5%. $c = 21{,}4\ \frac{\text{cm}}{\text{s}}$.

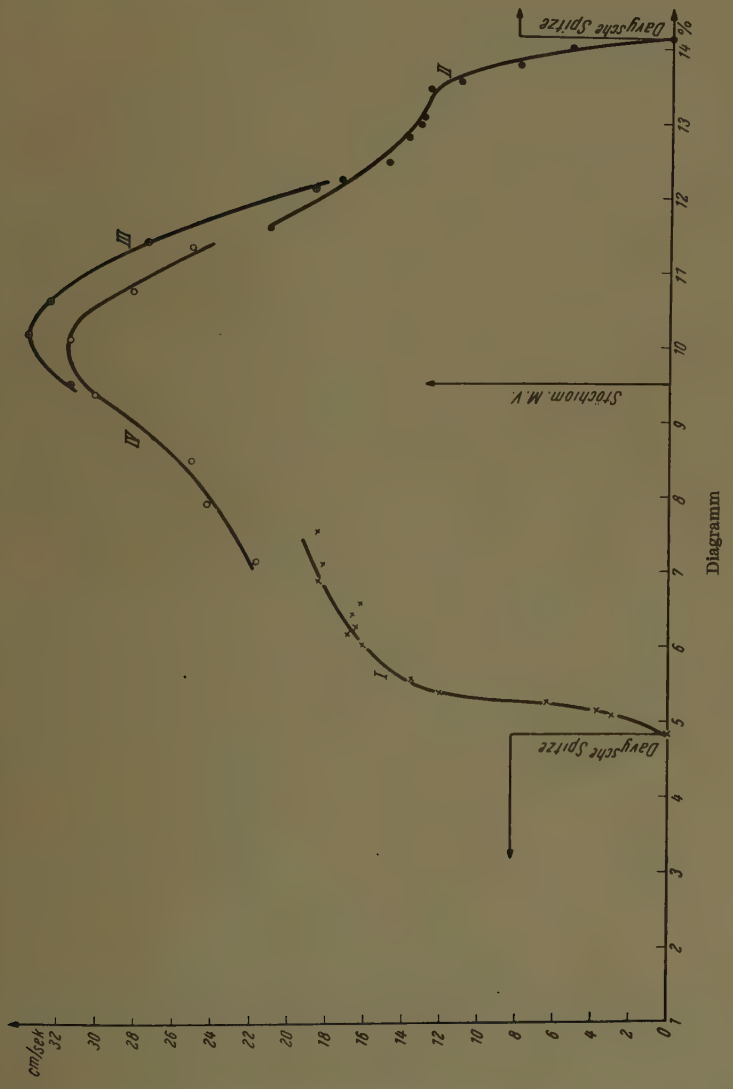
*Davy*schen Spitze, die bei 14,1% zylindrisch wird; von da ab die Entwicklung des verkehrten Kegels, also der Flamme einer stationären Explosion, die für MV = 13,4% so rasch verläuft, daß sie durch ihren Rückdruck die Strömungsfäden des unverbrannten Gemisches nach außen krümmt und dadurch den Strahlquerschnitt im verbrannten Gemisch auf $R^2\pi$ vergrößert. Von da ab war die VbG wieder nach der zweiten Formel zu berechnen.

Die auch sonst ganz wie oben erhaltenen Werte sind im Diagramm auf Kurve II verzeichnet. Die Abb. 8, 9, 10 geben die Flamme wieder, wie sie bei Mischungen von 16, 14,1 und 11,5% erscheint.

III. Mittlerer Bereich.

Um das vollständige Diagramm zu erhalten, wurde die VbG auch im mittleren Bereich bestimmt, wo das stöchiometrische MV und das Maximum der VbG gelegen sind. Das geschah an aufrechten Brennkegeln, und zwar in zweierlei Weise:

Erstens mittels der Düse von 1 cm Weite, wie sie oben verwendet wurde, nach der Formel $c = u \cdot \sin \alpha$, wo u die innerhalb des Kegels überall gleiche und gleichgerichtete StrG bedeutet und $2\,\alpha$ den Öffnungs-



winkel des Kegels, der genau ausgemessen werden kann, da — von der abgerundeten Spitze abgesehen — die Seiten des Kegels genau geradlinig sind[7]; zweitens mittels einer auf einem $1^1/_2$ m langen, zylindrischen

[7] *H. Mache* und *A. Hebra*, Wien. Ber. IIa **150**, 157 (1941).

Rohr von 1 cm Weite brennenden, beiläufig kegelförmigen Flamme nach der *Gouy*schen Formel $c = V/F$, wo V das sekundlich verbrannte Volumen des unverbrannten Gemisches und F die gesamte Brennfläche bedeutet, wie sie auf dem vergrößerten Lichtbild durch graphische Integration ermittelt wurde.

An den in Kurve III bzw. IV dargestellten Ergebnissen erkennt man zunächst, daß sich in freier Atmosphäre die Flamme luftreicher Gemische von der Düse weit früher abhebt als vom Rohr. Es hat nämlich der aus der Düse austretende Strahl im ganzen Querschnitt gleich große StrG, während der aus dem Rohr austretende in seinen peripheren Schichten kleine StrG aufweist, so daß der im Windschatten des Rohres bzw. Düsenendes gebildete Zündring[8] besser zur Wirkung kommt. Weiters bemerkt man, daß das Gemisch maximaler VbG bei 10% CH_4-Gehalt, das heißt *über* dem stöchiometrischen MV (von 9,5%) liegt, eine an allen Brennstoffen beobachtete Tatsache, die noch der näheren Klärung bedarf. Daß die Düsenwerte über den Werten liegen, die am Rohr gemessen werden, wird der kühlenden Wirkung des Brennerrohres zuzuschreiben sein, deren störender Einfluß wegen der nach außen konkaven Verbiegung des unteren Teiles des Kegels bei der *Gouy*schen Formel voll zur Geltung kommt.

Zu bemerken ist noch, daß die von *E. Hartmann*[9] für das Rohr bei einem MV von 10,4% mit 36,5 cm/s angegebene maximale VbG von CH_4-Luftgemischen höher liegt als selbst der hier auf der Düse gemessene Wert von nur 34,0 cm/s. Das rührt wohl davon her, daß wir kein reines CH_4 verwendeten. Nach einer von der Versuchsanstalt für Brennstoffe an der Technischen Hochschule in Wien (Prof. Dr. *K. Peters*) uns freundlichst zur Verfügung gestellten Analyse war das Brenngas prozentual wie folgt zusammengesetzt:

CO_2	1,0	H_2	0,2
C_nH_m	0,6	CH_4	92,6
O_2	0,4	C_2H_6	2,5
CO	0,8	N_2	1,9

Schlußfolgerungen.

Aus den im vorhergehenden mitgeteilten Beobachtungen wird man schließen, daß die VbG an beiden Zündgrenzen mit dem Wert Null beginnt. Wenn in der Nähe der unteren und vor allem an der oberen Zündgrenze kleine Werte der VbG bisher nicht gefunden wurden, so erklärt sich das aus dem obigen Befund, nach dem die VbG von beiden Grenzen mit wachsendem bzw. abnehmendem MV zunächst sehr rasch

[8] Vgl. Mh. Chem. 80, 373 (1949).
[9] *E. Hartmann*, Diss. Karlsruhe (1931).

bis auf etwa 12 cm/s ansteigt, von da ab jedoch wesentlich langsamer zunimmt. Nun lassen sich aber die bisher allein verwendeten aufrechten Kegel in Luft bzw. Stickstoff auf dem Rohr schon vor Erreichung der Zündgrenzen nicht mehr stationär brennen, sondern heben sich vom Rohr. Weiters ist die Lage der Zündgrenzen für ein bestimmtes Gemisch nicht feststehend, sondern hängt von äußeren Umständen ab. So konnte man bei noch immer beträchtlichen Werten der VbG meinen, diese Grenzen bereits erreicht zu haben. Man würde z. B. auf der Kurve II bei Übersehen des letzten, steilen Abfalls die obere Zündgrenze bei 13,4% und die zugehörige VbG um 13 cm/s annehmen. Tatsächlich liegt aber unter den hier gegebenen Verhältnissen die Zündgrenze bei 14,1% und konnte selbst über dem hier verwendeten sehr kleinen Zündflämmchen eine unselbständige, leuchtende Verbrennung in Form einer *Davy*schen Spitze bis zum MV von 16,2% beobachtet werden. Hier diffundiert der Sauerstoff aus dem CH_4-Luftgemisch von außen in die Spitze, so daß diese Verbrennungserscheinung einer Kerzenflamme noch ähnlicher ist, als die analoge, jenseits der unteren Zündgrenze.

Ebenso wurde der erste steile Anstieg der Kurve I bisher kaum festgestellt und wenn man die VbG an der unteren Zündgrenze gleich Null angenommen hat, so geschah dies weniger auf Grund von Beobachtungen, als aus Gründen einer plausiblen Definition. Es müßte aber ein explosiver Vorgang nicht notwendigerweise mit der Geschwindigkeit Null einsetzen.

Obwohl die im Diagramm dargestellte Abhängigkeit der VbG vom MV aus vier Kurven besteht, deren jede durch ein experimentell oder rechnerisch anderes Verfahren ermittelt wurde, schließen sich die Kurven doch recht gut aneinander an. Nur die Kurve I verläuft in ihrem oberen Teil deutlich unter der nach *Gouy*s Methode erhaltenen Kurve IV. Über den Grund dieser Abweichung wurde schon bei Mitteilung der Ergebnisse an der unteren Zündgrenze gesprochen.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß die Verbrennung an den Zündgrenzen wohl aus einer Diffusionsflamme (*Davy*sche Spitze) in eine stationäre Explosion (dünne Brennzone) übergeht; doch ist dieser Übergang kein Sprung aus einer Form in eine andere. Es überlagern sich vielmehr beide den Verbrennungsvorgang im strömenden Gemisch erhaltenden Prozesse beiderseits der Zündgrenze; jedoch so, daß auf der einen Seite die Diffusion, auf der anderen Seite der Energietransport die Hauptrolle spielen, wozu auch noch die Auslösung von Reaktionen durch in das unverbrannte Gemisch eindringende aktivierte Atome oder Atomgruppen kommen kann.

Synthese des Naphtho-(2′,3′:2,3)-benzanthrens.

(2,3,6,7-Dibenzbenzanthrens?)

Von

K. Holzer, E. Ziegler und **A. Zinke.**

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger** und **M. Sobotka.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 24. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dez. 1951.)

Durch oxydativen Abbau[1] des nach *E. Clar*[2] aus Phenanthren bzw. 9-Bromphenanthren mit Aluminiumchlorid dargestellten Dibenzperylens versuchten wir die von uns für diesen Kohlenwasserstoff vorgeschlagene Formel[3] VIII (2, 3, 8, 9-Dibenzperylen) zu beweisen. Es gelang uns, Abbauprodukte zu isolieren, die wir auf Grund ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung als Derivate des Pentacens auffaßten. Verbindungen dieser Art sind ja beim Abbau eines Kohlenwasserstoffes der Formel VIII zu erwarten. Um die Annahme zu sichern, daß in den erhaltenen Abbauprodukten tatsächlich Pentacenderivate vorliegen, versuchten wir die Struktur einer dieser Verbindungen, nämlich die des Kohlenwasserstoffes IV (bzw. VII) durch Synthese zu beweisen.

Der Aufbau des Ringsystems gelang über das 9-(3′-Chlor-2′-naphthoyl)-Phenanthren (I). Dieses Zwischenprodukt läßt sich auf zweierlei Art gewinnen; einerseits aus 3-Chlor-β-naphthoylchlorid und Phenanthren mit Aluminiumchlorid (a), anderseits aus dem Säurechlorid und 9-Phenantryl-magnesiumbromid (b). Die auf diesen Wegen (a bzw. b) hergestellten Produkte sind identisch, sie konnten jedoch nicht kristallisiert erhalten werden. Die Identität der Produkte ergibt sich aus der Tatsache, daß beide nach dem von *A. Zinke*[4] und Mitarbeitern beschrie-

[1] *A. Zinke, K. Holzer* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **82**, 645 (1951).

[2] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 846 (1932).

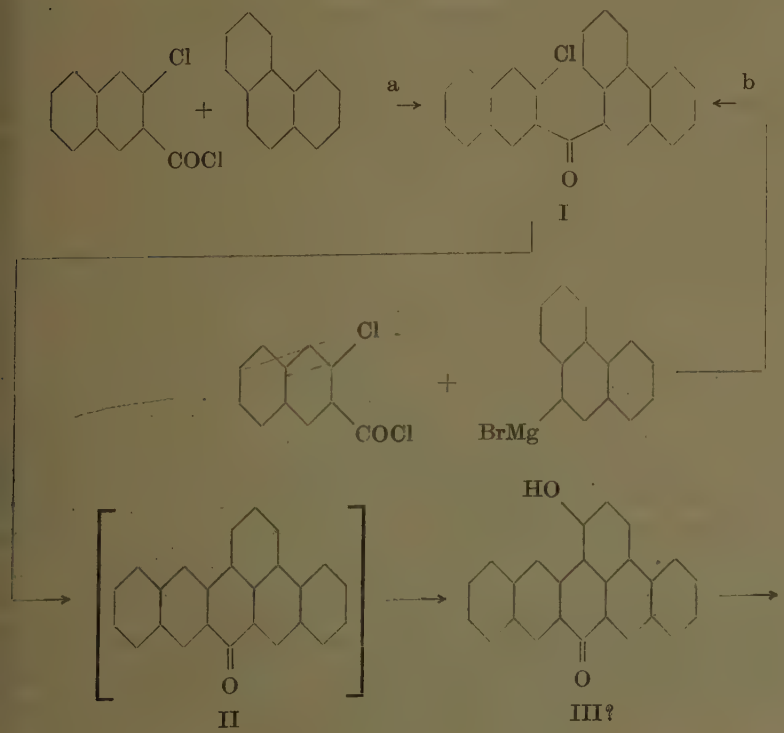
[3] *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 115 (1941); **75**, 148 (1942, mit *H. Gottschall*); Mh. Chem. **80**, 201 (1949).

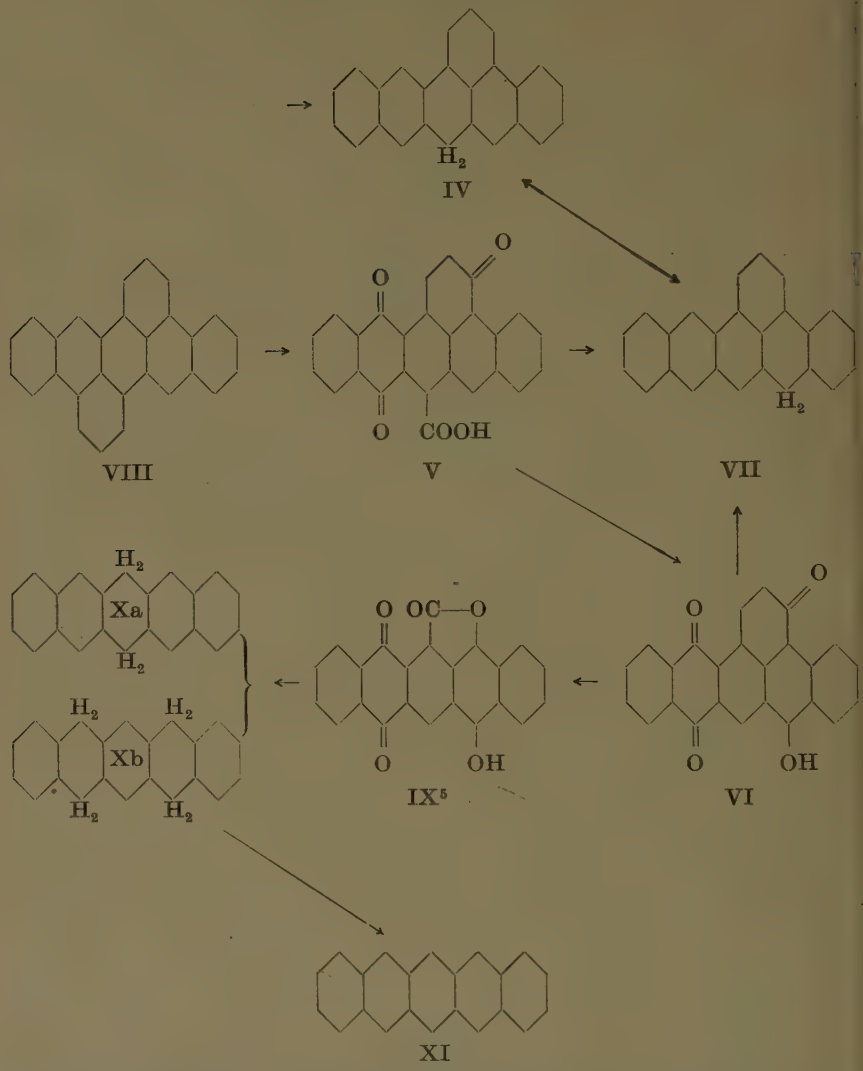
[4] *A. Zinke, K. Funke* und *A. Pongratz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 799 (1925).

benen Verfahren durch Behandeln mit Ätznatron in siedendem Chinolin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Ringschluß Verbindungen lieferten, die sich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und die Ergebnisse der Analysen als identisch erwiesen. Die Reaktionsprodukte enthalten aber ein Sauerstoffatom mehr (III) als zu erwarten war (II), was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß die Kalischmelze auch oxydierend wirkte. Für diese Annahme spricht nicht nur das Ergebnis der Analysen, sondern auch das Verhalten der reinen Substanz III gegenüber Kaliumhydroxyd. Sie löst sich auch in Siedehitze nicht in wäßriger Lauge, ihre alkoholische Lösung färbt sich jedoch auf Zusatz von alkohol. Lauge dunkler gelb, die grüne Fluoreszenz verschwindet. Beim Einleiten von Kohlendioxyd hellt sich die Flüssigkeit auf und nimmt wieder grüne Fluoreszenz an.

Der aus dieser synthetisch aufgebauten Verbindung III durch Zinkstaubdestillation erhältliche Kohlenwasserstoff IV ist mit dem Kohlenwasserstoff VII identisch, der auf gleichem Wege aus den Abbauprodukten V und VI gewonnen werden kann[1]. Das Ergebnis der angeführten Versuche steht demnach durchaus in Übereinstimmung mit

Formelübersicht.





unserer Auffassung, daß dieser Kohlenwasserstoff ein Benzpentanthren (VII bzw. IV) ist. Der Sitz der Methylengruppe bleibt zwar fraglich, die Resultate sprechen jedoch durchaus dafür, daß dem *Clar*schen Dibenzperylen die von uns vorgeschlagene Formel VIII zukommt.

Als weitere Stütze für diese Auffassung können wir noch das Ergebnis des nachstehend beschriebenen Versuches anführen: Durch Abbau der

[5] Im Laktonring von IX ist in der unter Anm. 1 angeführten Mitteilung (dort Formel VI) statt eines Sauerstoffatoms fälschlich ein Kohlenstoffatom gedruckt.

Verbindung VI entsteht das Lakton IX, dessen Zinkstaubdestillation zu einem Kohlenwasserstoffgemisch führt[1], das in seinen Eigenschaften identisch ist mit dem von *E. Philippi*[6] näher beschriebenen Hydropentacengemisch (Xa + Xb). Um einwandfrei festzustellen, ob tatsächlich Hydropentacene vorliegen, versuchten wir aus diesem Gemisch durch Dehydrierung das Pentacen XI zu erhalten. Dieser von *E. Clar*[7] beschriebene Kohlenwasserstoff zeichnet sich durch seine tiefblaue Farbe aus.

Zur Durchführung des Dehydrierungsversuches stand uns nur eine sehr geringe Menge des Kohlenwasserstoffgemisches Xa + Xb zur Verfügung. Wir mußten deshalb wiederum die eleganten mikropräparativen Methoden *F. Emichs*[8] benützen und dehydrierten in der zugeschmolzenen Kapillare nach den Angaben von *E. Clar*[7] mit Chloranil in Benzol. Als Reaktionsprodukt kann man unter dem Mikroskop sehr deutlich die tiefblau gefärbten Kristalle des Pentacens erkennen. Demnach fügt sich auch das Ergebnis dieses Versuches sehr gut in das von uns aufgestellte Abbauschema[1] des Dibenzperylens VIII ein.

Experimenteller Teil.

3′-Chlor-2′-naphthoyl-9-phenantren (I).

1. Eine nach den Angaben von *E. Bachmann*[9] aus 6,45 g 9-Bromphenanthren und 0,65 g Magnesium dargestellte Lösung von 9-Phenanthrylmagnesiumbromid läßt man durch einen Tropftrichter, so rasch als es das Aufsieden des Äthers erlaubt, unter Schütteln in eine Lösung von 5,65 g 3-Chlor-2-naphthoylchlorid[10] in 12 ccm eines Gemisches von gleichen Mengen Äther und Benzol einfließen. Das orangefarbige Reaktionsprodukt wird mit verd. Salzsäure zersetzt und die Lösungsmittel durch Wasserdampf abgeblasen. Das durch Auskochen mit Lauge von Chlornaphthoesäure befreite gelbe Produkt erstarrt in der Kälte und läßt sich leicht pulvern; es erweicht bei 75 bis 80° und ließ sich nicht weiter reinigen.

2. Eine Lösung von 6,34 g Phenanthren und 8 g 3-Chlor-2-naphthoylchlorid in 40 ccm Schwefelkohlenstoff läßt man innerhalb 3 Stdn. unter Rühren in eine auf 12 bis 13° gekühlte Suspension von 10 g gepulvertem Aluminiumchlorid in 20 ccm CS_2 tropfen. Man rührt das dunkle rotbraune Reaktionsgemisch noch 4 Stdn. und läßt dabei die Temp. langsam auf 17 bis 18° steigen. Zersetzt wird wie üblich, dann mit Dampf das Lösungsmittel abdestilliert. Das dunkle Harz nimmt nach dem Auskochen mit Natronlauge ockergelbe Farbe an und läßt sich nach dem Erkalten gut pulvern. Zur weiteren Reinigung wurde mit Alkohol ausgekocht; die filtrierten, grünlichgelben alkohol. Lösungen scheiden beim Einengen und Erkalten 2,5 g gelbe, amorphe Flocken aus, die zwischen 50 bis 65° erweichen und sich nicht weiter reinigen ließen.

[6] *E. Philippi*, Mh. Chem. **35**, 375 (1914). — *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2967 (1930).

[7] *E. Clar* und *Fr. John*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2967 (1930).

[8] *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum. München: Verlag J. F. Bergmann. 1931.

[9] *E. Bachmann*. J. Amer. chem. Soc. **54**, 1365 (1934).

[10] *E. Strohbach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4159 (1901).

?-Oxy-5,6-benzdihydropentacen-13-on (III).

1 g des nach einem der beiden oben beschrittenen Wege gewonnenen Rohketons wurde nach dem Verfahren von *A. Zinke*[4] und Mitarbeitern in 30 ccm über Ätznatron destilliertem Chinolin und 4 g fein gepulvertem Ätznatron 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich bald dunkel und fluoreziert grün. Zur Abscheidung des Reaktionsproduktes gießt man in kalte, verd. Schwefelsäure, filtriert und wäscht die abgeschiedenen Flocken gut mit Wasser aus. Das an der Luft getrocknete, braungrüne bis braune Produkt wird mit Benzol ausgekocht und filtriert. Das dunkelbraune, dunkelgrün fluoreszierende Filtrat scheidet nach starkem Einengen braune, mikroskopische Nadeln ab. Aus Benzol umkristallisiert, erhält man braungelbe, in der Durchsicht gelbe Nadeln vom Schmp. 278 bis 280° (unkorr.), die im UV-Licht ziegelrot fluoreszieren. Auch aus Eisessig läßt sich das Präparat gut umkristallisieren. Die Lösungen in organischen Mitteln sind in der Durchsicht gelb und fluoreszieren hellgrün. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz schon in der Kälte mit dunkel kirschroter Farbe, in dünnen Schichten violett, die Lösung fluoresziert rot. Ihre gelbe Lösung in Alkohol wird durch verd. alkohol. Kalilauge dunkler gefärbt, die Fluoreszenz erlischt; beim Einleiten von CO_2 erscheint die ursprüngliche Farbe und Fluoreszenz wieder. Das Präparat gibt mit Hydrosulfit keine Küpe.

a) Analyse eines nach a gewonnenen und bei 100° im Vak. getrockneten Präparats:

$C_{25}H_{14}O_2$ (346,36). Ber. C 86,69, H 4,07. Gef. C 87,04, H 4,35.

b) Analyse eines nach b dargestellten und bei 150 bis 175° im Vak. getrockneten Präparats (im Vak. bei 0,2 mm beginnt die Substanz bei 175° zu sublimieren):

$C_{25}H_{14}O_2$ (346,36). Ber. C 86,69, H 4,07. Gef. C 86,70, H 4,26.

2,3,6,7-Dibenzbenzanthren (IV) bzw. Naphtho-(2′,3′ : 2,3)-Benzanthren (VII).

3 bis 5 mg analysenreines *?*-Oxy-5,6-benzdihydropentacen-13-on (III) wurden nach dem Verfahren *F. Emichs*[7] einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Das orangefarbige, kristallin erstarrte Destillat wurde in der zugeschmolzenen Kapillare 2mal aus Benzol umkristallisiert und so in spießigen, blaßgelben Nadelbüscheln erhalten. Die verd. benzolische Lösung ist gelb mit blauer Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz rot mit kirschroter Fluoreszenz. Das Präparat schmilzt bei 207 bis 209° zu einer orangefarbigen Flüssigkeit. Der Mischschmp. mit dem durch Abbau gewonnenen Kohlenwasserstoff VII (Schmp. 207°) liegt bei 207 bis 208,5°; diesen Eigenschaften zufolge ist die Substanz identisch mit letzterem als Naphtho-(2′,3′ : 2,3)-benzanthren[1] bezeichneten Kohlenwasserstoff VII.

Dehydrierung des Hydropentacengemisches[1] *zum Pentacen XI*[6].

Die in der zugeschmolzenen Kapillare aus Benzol umkristallisierte Substanz[1] (Xa + Xb) wurde im Röhrchen mit der gleichen Menge Chloranil und einem Tröpfchen Benzol versetzt, abermals verschmolzen und erhitzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die gelbe Lösung dunkel, sie wird undurchsichtig und es fällt ein dunkler Niederschlag aus; die überstehende Mutterlauge erscheint nach Absitzen des Niederschlages rot. Unter dem Mikroskop erkennt man Stäbchen und rautenförmige Kriställchen, die bei durchfallendem Licht undurchsichtig schwarz, bei auffallendem Licht jedoch oder unter gekreuzten *Nicol*schen Prismen tiefblaue Färbung erkennen lassen.

Die Synthese des p-Chlormethyl-acetophenons.

Von

L. Schmid, W. Swoboda und **M. Wichtl.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 27. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dez. 1951.)

Für die Darstellung p-substituierter homologer Acetophenonderivate ist das p-Chloracetophenon wegen der Reaktionsträgheit des kerngebundenen Halogens als Ausgangsmaterial nicht geeignet. Es wurde daher — zunächst nur für die Darstellung homologer p-Acetylphenylfettsäuren — an das p-Chlormethyl-acetophenon I gedacht, dessen Chlor ungleich beweglicher sein müßte. Für die Synthese dieser bisher nicht beschriebenen Verbindung waren zwei Methoden naheliegend:

1. Kernacetylierung von Benzylchlorid bzw. von Benzylderivaten, die zum Chlorid abwandelbar sind, nach *Friedel-Crafts*,

2. Chlormethylierung von Acetophenon.

Eine selektive Chlorierung am kerngebundenen CH_3 war unmöglich, da bei Halogenierung primär immer das ω-CH_3 anspricht.

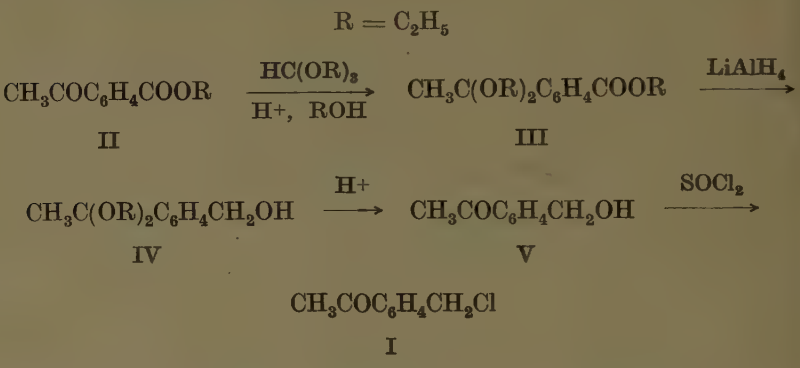
Das gewünschte Ziel konnte auf keinem der genannten Wege erreicht werden[1]. Schließlich gelang die Darstellung von I durch Umwandlung einer p-ständigen funktionellen Gruppe im Acetophenon.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese diente der Acetophenon-p-carbonsäureäthylester II. Zum Schutz der Ketogruppe vor der Reduktion mit $LiAlH_4$ wurde II mittels Äthylorthoformiats nach der Methode von *L. Claisen*[2] in das Diäthylketal III übergeführt. Die Einwirkung von $LiAlH_4$ ließ dann in nahezu quantitativer Ausbeute aus dem Ketalester III das Ketal des p-Oxymethyl-acetophenons IV entstehen. Das p-Oxymethyl-acetophenon V selbst entstand in einfacher Weise aus IV durch Verseifung mit methylalkoholischer Salzsäure. Die Verbindung V kristallisiert aus Petroläther und zeigt einen Schmp. von 54°. Durch

[1] Die Synthese des p-Chlormethyl-acetophenons, *M. Wichtl*, Diss. (Teil I) Wien, 1951.

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3908 (1907).

Umsetzung mit Thionylchlorid in Benzollösung wurde das gewünschte p-Chlormethyl-acetophenon I in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Es ist im Hochvakuum bei 90° unzersetzt destillierbar und zeigt einen Schmp. von 34°. Der Weg der Synthese ist aus dem Formelbild ersichtlich. Die nähere Charakterisierung der bisher unbekannten Verbindungen I bis V erfolgt im Versuchsteil.



H. Hass und *M. Bender*[3] berichten über eine Synthese des p-Brommethyl-acetophenons, das sie allerdings in anderer Absicht dargestellt haben. Ihre Synthese beginnt beim p-Cyan-benzylbromid und tauscht zunächst das Brom durch den Methoxylrest aus. Dann wird die CN-Gruppe mit CH_3MgJ in die Acetylgruppe übergeführt und die Brommethylgruppe durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure wiederhergestellt.

Bei vergleichbaren Ausgangssubstanzen, in unserem Fall Anilin, bei der Synthese von *Hass* und *Bender* p-Toluidin, ergibt die letztere Synthese 10,6% p-Brommethyl-acetophenon, während unsere Darstellung 35% Chlormethyl-acetophenon (jeweils auf die Ausgangsstoffe bezogen) liefert. Es darf daher unsere Synthese als derzeit bestes Verfahren zur Darstellung von p-Halogenmethyl-acetophenon angesprochen werden.

Durch Umsetzung von I mit Natriumcyanid und anschließende Verseifung des gebildeten Nitrils erhielt man p-Acetyl-phenylessigsäure. Diese Säure, die als erstes Homologes der p-Acetyl-phenylfettsäuren zu betrachten ist, ist identisch mit einer solchen aus Phenylessigester auf anderem Wege dargestellten Acetyl-phenylessigsäure, was durch Mischprobe bewiesen werden konnte.

Das p-Chlormethyl-acetophenon ist als Ausgangsmaterial besonders für jene aromatischen Verbindungen geeignet, die gegen eine nachträgliche Einführung der Acetylgruppe empfindlich sind bzw. keine oder keine ausschließliche Acetylierung in para-Stellung erlauben.

[3] J. Amer. chem. Soc. **71**, 1767 (1949).

Experimenteller Teil.

Acetophenon-diäthylketal-p-carbonsäureäthylester (III).

13 g Acetophenon-p-carbonsäureäthylester werden in 11 ml absol. Alkohol gelöst und mit 15,1 g Orthoameisensäure-äthylester vermischt. Nach Zusatz von 2 Tropfen konz. Salzsäure wird das Reaktionsgemisch 16 Stdn. stehen gelassen, wobei anfänglich leichte Selbsterwärmung eintritt. Nach dem Stehen wird mit alkohol. Natriumäthylatlösung neutralisiert, vom abgeschiedenen Kochsalz filtriert, der Alkohol im Vak. verdampft und das gebildete Ketal gleich anschließend im Vak. fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf, bestehend aus Ketoester, destilliert der Ketalester bei 161°/10 mm über. Ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Ausbeute 14,6 g (81% d. Th.).

$C_{15}H_{22}O_4$ (davon 3 C_2H_5O). Ber. C_2H_5O 50,76. Gef. C_2H_5O 50,36.

p-Oxymethyl-acetophenon-diäthylketal (IV).

14,6 g Ketalester III werden in 150 ml absol. Äther gelöst und unter Eiskühlung zu einer Lösung von 2,7 g $LiAlH_4$ in 100 ml absol. Äther langsam zugetropft. Unter oftmaligem Umschütteln wird das Reaktionsgemisch 90 Min. stehen gelassen und hierauf unter Kühlung mit 5,4 ml Eiswasser versetzt. Der entstandene Hydroxydbrei wird abfiltriert und mehrmals mit Äther ausgekocht. Die vereinigten Ätherlösungen geben nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 11,5 g IV als Rückstand. Ölige Flüssigkeit von süßlichem Geruch, $Sdp._1$ 132°. Ausbeute 93% d. Th.

$C_{13}H_{20}O_3$ (davon 2 C_2H_5O). Ber. C_2H_5O 40,2. Gef. C_2H_5O 40,0.

p-Oxymethyl-acetophenon (V).

11,5 g IV werden mit 50 ml Methanol und 30 ml konz. Salzsäure 90 Min. auf 80° erwärmt, hierauf mit Soda neutralisiert und der Alkohol anschließend abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Äther extrahiert. Von dieser Extraktion verbleiben 7,3 g V als kristalliner Rückstand (95% d. Th.).

V ist im Hochvak. nicht unzersetzt destillierbar, kann aber durch Umlösen aus Petroläther leicht gereinigt werden. Es bildet dann feine weiße Nadeln, Schmp. 54°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 71,98, H 6,71. Gef. C 71,91, H 6,76.

p-Chlormethyl-acetophenon (I).

2,8 g V werden in 50 ml absol. Benzol gelöst und mit 3 g Thionylchlorid versetzt. Hierauf wird auf 80° erwärmt und nach Aufhören der HCl- und SO_2-Entwicklung das Benzol im Vak. abdestilliert. Der Rückstand destilliert bei 90°/0,001 mm unzersetzt und erstarrt in der Kältemischung zu glasklaren, harten Kristallen. Ausbeute 2,8 g (90% d. Th.). Schmp. 34°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

C_9H_9OCl. Ber. Cl 21,03. Gef. Cl 20,72.

Umsetzung von I mit NaCN.

1 g I wird in 10 ml Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,35 g NaCN in 2 ml Wasser vermischt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend

wird der Alkohol weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers verbleiben 0,8 g p-Acetyl-benzylcyanid (85% d. Th.), aus Petroläther weiße Nadeln, Schmp. 84° (korr.).

0,8 g Nitril werden mit methylalkohol. Kalilauge (enthält 0,8 g KOH) durch 5stündiges Kochen verseift. Nach Abdampfen des Alkohols und Versetzen mit verd. Salzsäure scheidet sich p-Acetylphenyl-essigsäure ab. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Wasser 0,73 g (81% d. Th.). Schmp. 117°, Schmp. der Mischprobe mit der nach *Friedel-Crafts* gewonnenen Säure: 117° (beide Schmp. korr.).

Die Mikroelementaranalysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Über Antimontetroxyd.

(Löslichkeit; Oxydationsstufen in Lösung.)

Von

N. Konopik und J. Zwiauer.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 4. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dez. 1951.)

Da wir in gewissen Mischungen von Antimonoxyden Sb_2O_4 neben Sb_2O_3 und Sb_2O_5 zu vermuten hatten, war für uns das chemische, speziell aber das analytische Verhalten von Sb_2O_4, insbesondere in wäßriger Lösung, von Interesse. Die Angaben hierüber sind in der uns zugänglichen Literatur nicht sehr aufschlußreich, zum Teil sogar widersprechend. Wir haben daher nach erprobten Vorschriften reines Sb_2O_4 dargestellt, seine Löslichkeit in Wasser, mehreren wäßrigen Lösungen und konzentrierten Säuren untersucht und die so erhaltenen Lösungen auf ihren Gehalt an Sb^{III} und Sb^{V} analysiert.

Sb_2O_4 kommt in der Natur im wesentlichen in zwei Formen vor, einer wasserfreien, dem *Cervantit*, und einer wasserhaltigen, dem *Stibiconit*[1], wobei man annimmt, daß die Minerale hauptsächlich durch Oxydation von Sb_2S_3 entstanden sind.

Sb_2O_4 ist anderseits aus der quantitativen gravimetrischen Analyse als eine Bestimmungsform von Antimon bekannt, indem $Sb_2O_5 \cdot$Hydrat thermisch zu Sb_2O_4 abgebaut wird[2].

Schon früh wurde die Frage nach der *Wertigkeit* des Antimons in Sb_2O_4 aufgeworfen und auf Grund der Reaktion mit schmelzenden Alkalien (Disproportion in Antimonit und Antimonat) zunächst die Möglichkeit diskutiert, daß es sich um ein Gemisch von Sb_2O_3 und Sb_2O_5[3] bzw. um $SbO \cdot SbO_3$[4] handeln könnte. Für das feste Salz haben

[1] *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. Antimon, Syst.-Nr. 18, 8. Aufl., Teil A 1, S. 219f. Berlin 1942.

[2] *Brunck-Lissner*, Quantitative Analyse, 2. Aufl., S. 93. Dresden-Leipzig 1950.

[3] *Abegg-Auerbach*, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III/3, S. 610. Leipzig 1907.

[4] *Gmelin*, Bd. III/2, 7. Aufl., S. 686. Heidelberg 1908.

die kristallographischen Untersuchungen eindeutig Klärung geschaffen[5]. Während *U. Dehlinger* für Sb_2O_4 ein kubisches Sb_2O_3-Gitter mit eingebautem Sauerstoff annahm, schrieben *G. Natta* und *M. Baccaredda* auf Grund der Ähnlichkeit von Röntgenaufnahmen mit denen von Mineralen der Pyrochlorgruppe (siehe unten) dem Sb_2O_4-Kristall von vorneherein eine Struktur mit 3- *und* 5wertigem Antimon zu. *K. Dihlström* und *A. Westgren*[6] bestätigten den röntgenographischen Befund von *Natta* allerdings nur für solche Sb_2O_4-Präparate, die durch *kurzzeitiges* Erhitzen von Sb_2O_5 erhalten worden waren. Strukturuntersuchungen in der Pyrochlorgruppe hatten für den Romeit folgende Idealformel ergeben: $CaNaSb_2^{V}O_6OH$. Analog dazu war das eben erwähnte Sb_2O_4-Präparat als $Sb^{III}Sb_2^{V}O_6OH$ zu formulieren. Erhärtet wurde diese Annahme durch Röntgenuntersuchungen an $BiTa_2O_6F$, das sich als isomorph mit $SbSb_2O_6OH$ erwies. Darüber hinaus konnte *K. Dihlström*[7] zeigen, daß ein aus Sb_2O_5 erhaltenes, durch *längere* Zeit bei 800° C belassenes Sb_2O_4-Präparat isomorph mit $SbTaO_4$ und ihm daher die Formel $Sb^{III}Sb^{V}O_4$ zuzuschreiben ist.

Über die *Löslichkeit* von Sb_2O_4 haben wir, gerade was die gebräuchlichen Lösungsmittel anbelangt, nur *qualitative* Hinweise gefunden. Angaben wie „in H_2O etwas leichter löslich als Sb_2O_3" oder „wird durch HCl selbst beim Erhitzen sehr viel weniger angegriffen als Sb_2O_5" haben offenbar wenig Wert[8]. *D'Ans*[9] schreibt: Nicht löslich in Wasser und Äthylalkohol; wenig löslich in Säuren; löslich in Alkalien. — Im Handbook of Chemistry and Physics[10] steht: Unlöslich in Wasser in der Kälte und Wärme; löslich in HCl, HJ und KOH. — Von weiteren Löslichkeitsangaben wäre noch die von *Lunge-Berl*[11] zu erwähnen, wonach man einen Gehalt an Sb_2O_4 in Sb_2O_3 durch Behandeln des Gemisches mit Weinsäure feststellen kann; hierbei verbleibt Sb_2O_4 im Rückstand, ist also praktisch unlöslich. Auch in saurem Kaliumtartrat soll sich Sb_2O_4 beim Kochen nur wenig lösen[8].

Quantitative Löslichkeitsangaben liegen für HNO_3 bei 100° C[12] und KOH bei 40° C[13] vor. In beiden Fällen ist die Löslichkeit gering (siehe

[5] *Gmelin*, Bd. Antimon, Teil B 2, 8. Aufl., S. 372. Clausthal-Zellerfeld 1949. — Siehe auch Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A **66**, 108 (1928); Abt. A **85**, 271 (1933).

[6] Z. anorg. allg. Chem. **235**, 153 (1938); siehe auch Fußnote 5.

[7] Z. anorg. allg. Chem. **239**, 57 (1938); siehe auch Fußnote 5.

[8] Siehe Fußnote 5, S. 374f.

[9] *D'Ans-Lax*, Taschenbuch für Chem. u. Phys., S. 217. Berlin 1943.

[10] 28th Ed., Chem. Rubber Publ. Co., S. 347. 1944.

[11] *Lunge-Berl*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. V, 8. Aufl., S. 1062. Berlin 1934.

[12] *M. B. Rane, K. Kondaiah* und *M. K. Ratnam*, J. Indian chem. Soc. **13**, 544 (1936); siehe auch Fußnote 8.

[13] Siehe Fußnote 8 und *J. Pens*, Rev. gén. Sci. pures appl. **48**, 300 (1938).

Tabelle 1); sie nimmt mit steigender Laugenkonzentration etwas zu, jedoch mit steigender HNO_3-Konzentration stark ab. Daher wird empfohlen, Sb_2O_4 von anderen Metalloxyden durch mehrfaches Digerieren mit 8 bis 16 n HNO_3, in der es praktisch unlöslich ist, abzutrennen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Sb_2O_4.

Für die Herstellung des Präparates wählten wir den thermischen *Abbau* von $Sb_2O_5 \cdot$ Hydrat, da der isotherme Aufbau aus Sb_2O_3 im Sauerstoffstrom zwar schon bei 370° C, aber in vertretbaren Zeiten nicht vollständig verläuft[14]. Während *Simon* und *Thaler* (loc. cit.) für Sb_2O_4 den Beständigkeitsbereich 780 bis 920° C angeben (oberhalb von 930° tritt Zerfall in O_2 und Sb_2O_3 ein), haben *Dihlström* und *Westgren*, wie bereits erwähnt, bei kurzzeitigem Erhitzen auf 800° $SbSb_2O_6OH$ und erst nach *längerem* Erhitzen wasserfreies Sb_2O_4 erhalten.

5 g Sb_2O_3 (p. a., *Baker* & Co.; mindestens 99,7%ig) wurden zur Reinigung 3mal mit konz. HNO_3 (p. a., *Merck*) aufgekocht, der Niederschlag absitzen gelassen, die HNO_3 dekantierend abgegossen und mehrmals mit Wasser gespült. Das so gereinigte Oxyd wurde 3mal mit Salpetersäure am Wasserbad zur Trockene eingedampft, in der Achatschale fein pulverisiert und in einem dünnwandigen niedrigen Porzellantiegel (Temp. der Tiegelinnenwand 650 bis 700° C) unter wiederholtem Umrühren mit einem Platindraht am Bunsenbrenner 20 Stdn. erhitzt; dann wurde durch eine Woche hindurch täglich in einem elektrisch beheizten Tiegelofen (Temp. der Tiegelinnenwand 750 bis 800° C) geglüht, wobei schließlich Gewichtskonstanz eintrat.

Das so gewonnene Sb_2O_4 wurde fein pulverisiert für die nachstehenden Versuche verwendet.

2. Löslichkeitsversuche.

Folgende Lösungsmittel wurden in Hinblick auf das eingangs erwähnte Problem — Bestimmung von Sb_2O_4 neben Sb_2O_3 und Sb_2O_5 — gewählt: Wasser, bei Zimmer (Z)- und Wasserbadtemp. (WT); konz. HCl, bei ZT und WT; siedende konz. H_2SO_4; verd. und konz. HNO_3 bei WT; zirka 8 n NaOH bzw. KOH bei WT; 0,01 n Weinsäure-0,01 n Seignettesalz-Gemisch bei ZT; Weinsäure.

0,05 bis 0,2 g Sb_2O_4 wurden mit entsprechenden Mengen Lösungsmittel (H_2O: 400 ml, konz. H_2SO_4: 5 ml, sonst 50 ml) bei ZT 5 Stdn. geschüttelt bzw. 3 Stdn. am Wasserbad digeriert, über Nacht stehen gelassen und filtriert. Das Filtrat wurde, wenn nötig, mit HCl und Weinsäure versetzt, dann wurde in der Siedehitze bis zum Erkalten H_2S eingeleitet, mit Wasser verdünnt, nochmals kurz eingeleitet, nach dem Absitzen filtriert, mit H_2S-Wasser gewaschen, der Niederschlag mit möglichst wenig $(NH_4)_2S_x$-Lösung vom Filter gelöst und mit konz. H_2SO_4 bis zur Klärung abgeraucht. Nach

[14] *A. Simon* und *E. Thaler*. Z. anorg. allg. Chem. **162**, 259 (1927).

Tabelle

Lösungsmittel	Temperatur °C	g Sb_2O_4/L	Mole Sb_2O_4/L
Wasser	Zimmertemp.	$< 3{,}8 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Wasser	35	—	—
Wasser	100	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Konz. HCl	Zimmertemp.	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
4,6 n HCl	35	—	—
Konz. HCl	100	2,344	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$
Konz. H_2SO_4	Am Siedepunkt	11,1	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$
Verd. HNO_3 (2 n)	100	$< 3{,}1 \cdot 10^{-4}$ $(1{,}3 \cdot 10^{-1})$*	$< 1 \cdot 10^{-6}$ $(4 \cdot 10^{-4})$*
Konz. HNO_3	100	$< 1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
Zirka 8 n NaOH	100	$7{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
4,4 n NaOH (2 n NaOH)	40 (35)	—	—
Zirka 8 n KOH	100	$< 3{,}8 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Zirka 8 n KOH (4,3 n KOH)	40	—	$\sim 6 \cdot 10^{-4}$**
0,01 n Weinsäure — 0,01 n Seignettesalz	Zimmertemp.	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$

1.

Mole Sb_2O_3/L	Mole Sb_2O_5/L	Literatur für Sb_2O_3 und Sb_2O_5
$4{,}8 \cdot 10^{-5}$ (30°) $5{,}5 \cdot 10^{-5}$ (15°)	—	*P. Wulff, L. Zeller* und *E. Buhe*, Z. Elektrochem. **44**, 364 (1938). — *H. Schulze*, J. prakt. Chem. [2] **27**, 325 (1883).
$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	*A. R. Tourky* und *A. A. Mousa*, J. chem. Soc. London **1948**, 759.
$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	—	*H. Schulze*, loc. cit.
Reichlich löslich; Sb_2O_3 nur in $\leqq$ 0,001 n HCl Bodenkörper.	In der Kälte schwierig löslich.	Siehe Fußnote 5, S. 362, 464; 379.
—	$4{,}9 \cdot 10^{-4}$	*A. R. Tourky* und *A. A. Mousa*, loc. cit.
—	Beim Erhitzen leicht löslich.	Siehe Fußnote 5, S. 379.
Vollständig löslich in konz. sied. H_2SO_4. Beim Erkalten scheidet sich $Sb_2(SO_4)_3$ ab.	Verd. und konz. H_2SO_4 wirkt auch bei längerem Digerieren bei Zimmertemp. nur wenig lösend.	Siehe Fußnote 5, S. 363; 379.
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	Siehe Fußnote 12. *(Siehe Fußnote 12.)
Löslichkeit nimmt zuerst mit der Normalität zu, dann ab.	In 8 bis 16 n HNO_3 praktisch unlöslich.	Siehe Fußnote 12.
—	Bildung von $Na[Sb(OH)_6]\downarrow$.	—
$3{,}3 \cdot 10^{-2}$ $(6{,}5 \cdot 10^{-3})$	Bildung von $Na[Sb(OH)_6]\downarrow$.	Siehe Fußnote 13. (*A. R. Tourky* und *A. A. Mousa*, loc. cit.)
—	—	—
— $2{,}9 \cdot 10^{-2}$	$\sim 5{,}3 \cdot 10^{-4}$ —	S. Fußnote 13 auch für**. Siehe Fußnote 13.
$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	Eigene Messungen.

dem Erkalten wurde mit HCl (1 : 10) aufgenommen und das Antimon titrimetrisch bestimmt: Bei den größeren Löslichkeiten durch die übliche Titration mit 0,1 n $KMnO_4$[15]; bei den ganz geringen Löslichkeiten durch amperometrische Titration mit 0,01 n $KBrO_3$[16].

Es muß besonders hervorgehoben werden, daß nicht eigens überprüft wurde, ob sich in der von uns gewählten Zeit das Sättigungsgleichgewicht vollständig eingestellt hatte. Mit Rücksicht auf die zu erwartenden geringen Löslichkeiten sowie auf die schlechte Benetzbarkeit der Sb-Oxyde wären hier gewisse Zweifel sogar berechtigt, obwohl Löseversuche an Sb_2O_3 gezeigt haben, daß die nach 5stündigem Rühren erhaltenen Werte sich auch nach 20stündigem Rühren nicht wesentlich änderten[12]. — Weiterhin muß erwähnt werden, daß die jeweiligen Bodenkörper nicht analysiert wurden. Für alle verwendeten Lösungsmittel, mit Ausnahme von HCl und eventuell sied. konz. H_2SO_4, ist jedoch sicher Sb_2O_4 als Bodenkörper anzunehmen. Bei HCl, wo Sb_2O_3 nur in $\leqq$ 0,001 n Lösungen als Bodenkörper vorliegt, wäre ein chlorhaltiger Bodenkörper denkbar.

Tabelle 1 enthält die von uns gefundenen Löslichkeiten von Sb_2O_4; zum Vergleich sind, soweit vorhanden, Werte für Sb_2O_3 und Sb_2O_5 angeführt.

Die Löslichkeitsbestimmung von Sb_2O_4 in Weinsäure wurde nach der von *Lunge-Berl* gegebenen Vorschrift zur Bestimmung des Unlöslichen in Sb_2O_3[17] durchgeführt. Wir fanden Sb_2O_4 in Weinsäure zu 0,1% löslich.

Aus der Tabelle ist zu ersehen: Sb_2O_4 löst sich in Wasser *sehr* viel schlechter als Sb_2O_3 (etwa 400mal schlechter bei ZT und 300mal schlechter bei WT). Die Löslichkeit in konz. HCl ist bei ZT nicht viel kleiner als die von Sb_2O_5 in 4,6 n HCl bei 35° C. — Sehr hervorzuheben ist dagegen, daß *konz., siedende H_2SO_4 ein ideales Lösungsmittel für Antimon und seine Verbindungen, speziell für seine Oxyde darstellt.* — Die Löslichkeit in HNO_3 ist gering; sie nimmt mit steigender HNO_3-Konzentration, wie wir in Übereinstimmung mit den indischen Autoren[13] fanden, ab. Der Absolutwert der Löslichkeit von Sb_2O_4 in 2 n HNO_3 bei 100° C liegt bei uns aber um $2^1/_2$ Zehnerpotenzen tiefer. Eine Erklärung kann nicht gegeben werden, zumal die Arbeit[12] keine Angaben über Herkunft bzw. Herstellung des Sb_2O_4-Präparates enthält. Sb_2O_4 löst sich somit in 2 n HNO_3 sehr viel schlechter als Sb_2O_3, aber auch weniger gut als Sb_2O_5. — Ganz zu korrigieren sind die Angaben: „löslich in Alkalien" (siehe Fußnoten 9, 10). Vermutlich sollte es heißen

[15] Vgl. *R. Fiala*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 242 (1949).

[16] *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 205 (1951). — Die amperometrischen Titrationen hat in liebenswürdiger Weise Herr *K. Szlaczka* ausgeführt.

[17] *Lunge-Berl*, Bd. II/2, 8. Aufl., S. 1578. Berlin 1932.

„*schmelzenden*" Alkalien; denn die Löslichkeit von Sb_2O_4 in wäßrigen Alkalien ist gering. — Auch in dem von uns verwendeten Extraktionsmittel für Sb_2O_3, einer Mischung von Weinsäure und Tartrat, löst sich nur wenig Sb_2O_4.

In allen bisher angeführten Versuchen war, wie bereits erwähnt, das *Gesamt*antimon bestimmt worden. Im folgenden Abschnitt wird über Versuche berichtet, die Wertigkeit des Antimons in Lösungen von Sb_2O_4 titrimetrisch zu ermitteln.

3. Oxydationsstufen des Antimons in Lösungen von Sb_2O_4.

Es wurden Lösungen von Sb_2O_4 in konz. HCl und in konz. H_2SO_4 verwendet.

A. Bestimmung des Sb-III-Anteils durch direkte Titration mit 0,1 n $KMnO_4$ (1 ml = 15,376 mg Sb_2O_4).

a) In HCl. 0,0823 g Sb_2O_4 wurden durch Digerieren mit konz. HCl am Wasserbad gelöst, verdünnt und nach Zusatz von 1 ml konz. H_2SO_4 titriert. Verbrauch: 5,4 ml 0,1 n $KMnO_4$ . . . 0,0830 g Sb_2O_4 (Überwert vermutlich wegen zu großer Azidität).

b) In H_2SO_4. 0,0711 g Sb_2O_4 wurden in 5 ml konz. H_2SO_4 zum Sieden erhitzt, mit HCl (1 : 10) aufgenommen und titriert. Verbrauch: 3,56 ml 0,1 n $KMnO_4$; entsprechend der Löslichkeit von Sb_2O_4 in konz. sied. H_2SO_4 hatten sich 0,0548 g gelöst. Bei der Bestimmung des Gesamtantimons mit 0,1 n $KMnO_4$, nach Reduktion der austitrierten Lösung (siehe B b), wurde der doppelte Verbrauch festgestellt: 7,11 ml.

B. Bestimmung des Gesamtantimons, nach Reduktion des Sb-V-Anteils, *als Sb-III mit 0,1 n $KMnO_4$* (1 ml = 7,688 mg Sb_2O_4).

1. Reduktion nach McCay[18].

a) In salzsaurer Lösung. Die austitrierte Lösung A a wurde mit 25 ml konz. HCl und 20 ml Hg über 1 Std. geschüttelt, über Nacht stehen gelassen, filtriert, verdünnt und titriert. Verbrauch: 10,45 ml 0,1 n $KMnO_4$ . . .0,0804 g Sb_2O_4.

b) In schwefelsaurer Lösung. Die austitrierte Lösung von A b wurde, wie eben beschrieben, reduziert und titriert. Verbrauch: 7,11 ml 0,1 n $KMnO_4$ . . . 0,0547 g Sb_2O_4.

2. Reduktion durch Fällen als Sulfid und Abrauchen mit konz. H_2SO_4.

a) In salzsaurer Lösung. 0,0795 g Sb_2O_4 wurden in HCl gelöst, nach Weinsäurezusatz heiß mit H_2S gefällt, der Niederschlag mit H_2SO_4 abgeraucht und titriert. Verbrauch: 10,24 ml 0,1 n $KMnO_4$ . . . 0,0787 g Sb_2O_4.

b) In schwefelsaurer Lösung. 0,0790 g Sb_2O_4 wurden in konz. H_2SO_4 in der Siedehitze gelöst, mit HCl (1 : 10) aufgenommen, nach Weinsäurezusatz heiß mit H_2S gefällt usw. Verbrauch: 10,20 ml 0,1 n $KMnO_4$ . . . 0,0784 g Sb_2O_4.

[18] *L. W. McCay*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5, 1 (1933).

C. Bestimmung des Sb-V-Anteils durch direkte jodometrische Titration

(1 ml J_2 . . . 1 ml $Na_2S_2O_3$ = 15,376 mg Sb_2O_4).

Die Bestimmung erfolgt nach *Szebelledy-Kolthoff*[19]. Nach Entlüften mit $KHCO_3$ wird durch Zugabe von KJ Jod aus salzsaurer Lösung ausgeschieden und mit Thiosulfat zurücktitriert. Gegen Ende der Titration wird NH_4F zur Zerstörung des gelbgefärbten Sb-III-KJ-Komplexes zugegeben. Verbrauch: 2,1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$ . . . 0,0323 g Sb_2O_4. Gelöst wurden 0,0323 g.

Die *direkte Titration mit $KMnO_4$* ergibt das Vorliegen von *einem* Antimonatom *als Sb-III* in Lösungen von Sb_2O_4.

Die Reduktion nach *McCay* ist nicht verläßlich. Immerhin ist aus den Ergebnissen ersichtlich, daß der *Permanganatverbrauch nach der Reduktion* innerhalb der Fehlergrenze *genau doppelt so groß* ist wie bei der direkten Titration.

Die jodometrische Bestimmung von Sb-V liefert im allgemeinen zu hohe Werte. Die Methode ist aber genau genug, um zu zeigen, daß in Lösungen von Sb_2O_4 *ein Antimonatom* jodometrisch erfaßbar ist, das heißt *als Sb-V* vorliegen muß.

Hat man also ein Gemisch aus Sb_2O_3, Sb_2O_4 und Sb_2O_5 zu analysieren, so wird man Sb_2O_3 mit 0,01 n Weinsäure-0,01 n Seignettesalzgemisch quantitativ extrahieren und im Extrakt nach Hinzufügen von HCl und H_2SO_4 den Gehalt an Sb_2O_3 direkt durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmen[20]. Der trockene Extraktionsrückstand wird in konz. sied. H_2SO_4 gelöst und durch Titration mit $KMnO_4$ der 3wertige Anteil des Sb_2O_4 und damit der Anteil Sb_2O_4 in der Oxydmischung ermittelt. Sb_2O_5 kann jodometrisch oder auch nach Fällen als Sulfid und Abrauchen mit konz. H_2SO_4 als Sb-III durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmt werden; nach Abzug des 5- bzw. 3wertigen Anteils von Sb_2O_4 erhält man den Gehalt an Sb_2O_5.

Zusammenfassung.

Die Löslichkeit von Sb_2O_4 wurde in Wasser und in zum Teil konzentrierten wäßrigen Lösungen bestimmt. Durch Titration wurden in salz- bzw. schwefelsauren Lösungen von Sb_2O_4 sowohl Sb-III wie Sb-V einzeln, wie auch die Summe (Sb-III + Sb-V) ermittelt. Darnach liegt Sb_2O_4 *auch in Lösung* als $Sb^{III}Sb^{V}O_4$ (Antimon-III-Antimonat) vor.

[19] *I. M. Kolthoff*, Die Maßanalyse, 2. Aufl., S. 441. Berlin 1931.

[20] Über die Extraktion von Sb_2O_3 mit Weinsäure-Tartratgemisch werden wir getrennt berichten.

Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäure.

5. Mitteilung*.

Von

K. Kratzl und **I. Keller.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

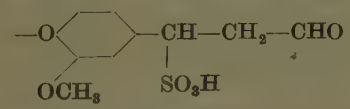
Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollte der Verlauf der alkalischen Hydrolyse einer Fichtenholzligninsulfosäure durch die Bestimmung der Vanillin- und Acetaldehydmengen in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration möglichst quantitativ erfaßt werden.

Im zweiten Teil sollten die bei der hydrolytischen Spaltung methylierter Ligninsulfosäure neben dem bisher bekannten Veratrumaldehyd auftretenden Aldehyde bestimmt werden.

In einer vorangegangenen Mitteilung[1] wurde über die alkalische Spaltung von Fichtenligninsulfosäure (LS) zu Vanillin und Acetaldehyd berichtet. Der langsame Verlauf der Spaltung deutete auf das Vorhandensein einer polymeren Coniferylaldehydhydrosulfosäure hin. *Adler*[2], der sich inzwischen mit ähnlichen Problemen beschäftigt hat, konnte unabhängig von uns zeigen, daß Coniferylaldehyd, wie schon öfters von mehreren Autoren diskutiert, der Hauptträger der Farbreaktionen des Holzes ist. Ebenso konnte er auch in der LS durch milde alkalische Hydrolyse zum freien Coniferylaldehydsystem, welches die Farbreaktionen ergibt, die von uns postulierte Struktur der Seitenkette beweisen, so daß wir mit Sicherheit in der LS Gruppen folgender Struktur vor uns haben:



* Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Österr. Ges. für Holzforschung durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[1] *K. Kratzl* und *F. Rettenbacher*, Mh. Chem. **80**, 622 (1949).

[2] *E. Adler, K. J. Björkvist* und *S. Häggroth*, Acta chem. scand. **2**, 93 (1948).

Allerdings sind diese Gruppen, die schon bei sehr milder Hydrolyse in Vanillin und Acetaldehyd gespalten werden, mengenmäßig von geringer Bedeutung[3]. Daneben liefert aber die LS bei höherer Laugenkonzentration wesentlich größere Mengen der beiden Spaltprodukte. Da mit steigendem Sulfonierungsgrad der LS die Acetaldehyd- und Vanillinausbeuten zunehmen, vermutet *Adler* in diesem Teil ebenfalls „maskierte" Coniferylaldehydsysteme.

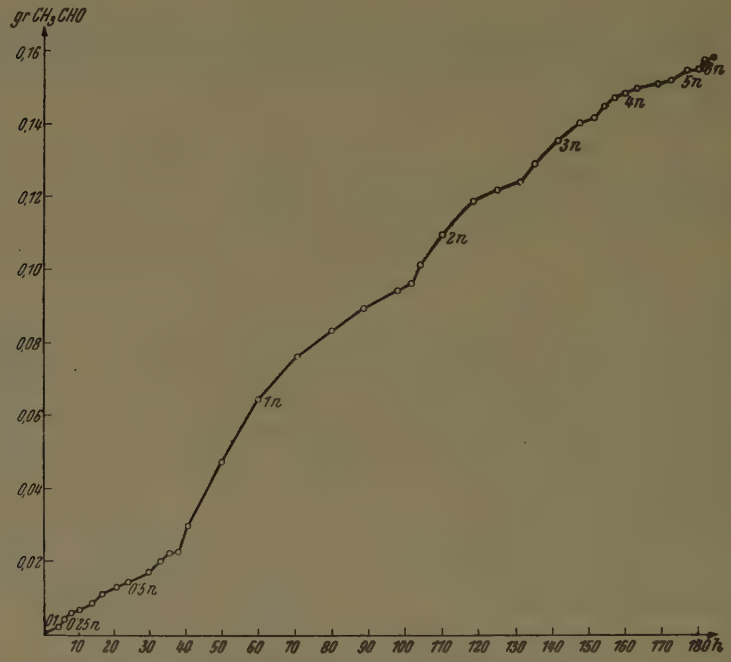


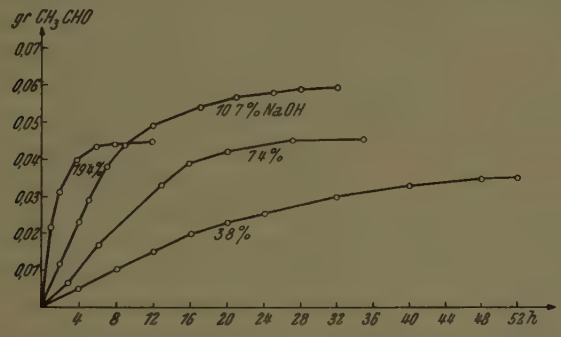
Abb. 1. Hydrolyse mit 15 g Fichtenligninsulfosäure.

Um zunächst einen Überblick zu erhalten, welcher Prozentsatz unseres LS-Präparats (mit Chinolin gefällte Fichtenligninsulfosäure aus technischer Sulfitablauge) der freien Coniferylaldehydhydrosulfosäure entspricht, wurde nach den Angaben *Adlers* mit 0,1 n Lauge gespalten. Diese Bestimmung trifft nur unter der Annahme zu, daß die polymeren Anteile bei dieser Laugenkonzentration noch keine Spaltung erleiden. Bei 6- bis 14stündiger Hydrolyse wurden 0,02 bis 0,04% Acetaldehyd und 0,05 bis 0,1% Vanillin erhalten, entsprechend 1 Acetaldehyd auf 300 bis 600 OCH_3- und 1 Vanillin auf 300 bis 700 OCH_3-Gruppen. Rechnet man mit einem Verlust von etwa einem Drittel, so steigt das Verhältnis auf 1 Coniferylaldehyd zu 400 OCH_3. In der von uns verwendeten LS,

[3] *E. Adler* und *S. Häggroth*, Acta chem. scand. **3**, 86 (1949).

die aus einer technischen Kochung stammte, die zu weichen Zellstoffen führt, sind also sehr wenige dieser freien Einheiten vorhanden.

Wir können uns vorstellen, daß der Angriff der Lauge bei den maskierten Einheiten räumlich gesehen langsam von außen nach innen erfolgt. Durch allmähliche Steigerung der Laugenkonzentration wäre so eine gleichmäßige Zunahme an Spaltprodukten zu erwarten. Wir steigerten die Laugenkonzentration zunächst stufenweise von 0,1 bis 6 n, wobei der Zusatz neuer Lauge immer erst nach Beendigung der vorhergehenden



Konzentration der Lauge in %	Dauer der Hydrolyse in Stdn.	Verhältnis AcH : OCH_3	Verhältnis Vanillin : OCH_3
4 (3,9)	52	1 : 25	1 : 61
8 (7,4)	35	1 : 19	1 : 28
12 (10,7)	32	**1 : 15**	**1 : 21**
24 (19,4)	12	1 : 20	1 : 24

Abb. 2. Hydrolyse mit je 5 g Fichtenligninsulfosäure.

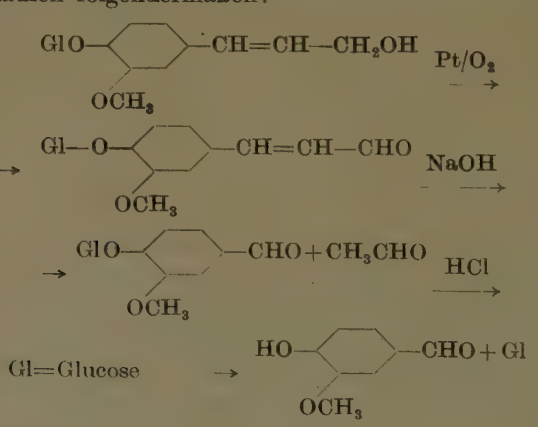
Destillation erfolgte. Es waren bei dieser Versuchsanordnung 9 Stufen wachsender Höhe zu erwarten, bei der günstigsten Konzentration aber sollte die größte Ausbeute an Acetaldehyd erhalten werden. Dies traf bei 1 n bzw. 2 n Lauge zu (Abb. 1). Insgesamt betrug die Acetaldehydausbeute 1 Acetaldehyd auf 15 bis 20 OCH_3-Gruppen. Beim Vanillin traten durch die 200stündige Kochdauer starke Verluste auf.

Um zu noch höheren Werten zu kommen, wurden Versuche mit stärkerer Laugenkonzentration unternommen (Abb. 2). Die umrandeten Zahlen dürften ungefähr den Maximalwerten beider Spaltprodukte entsprechen.

Bemerkenswert ist, daß die Acetaldehydausbeute die des Vanillins übertrifft, obwohl Vanillin gegen Alkali recht stabil ist. Im Blindversuch (9stündiges Kochen mit 1 n Lauge) trat höchstens ein Verlust von 8% auf.

Die Spaltung des Coniferylaldehyds selbst zeigte, daß in kurzer Zeit mit 1 n Lauge 76% Vanillin und 71,5% Acetaldehyd erhalten werden, was bei einem Verlust von etwa 8% rund 80% des theoretisch zu erhaltenden Vanillins entspricht. Jedenfalls entstehen hier die Spaltprodukte in ungefähr gleichen Mengen. Die Mehrausbeute an Acetaldehyd bei der LS könnte man einerseits etwa so deuten, daß der flüchtige Acetaldehyd im Maße seiner Bildung das System verläßt, während mit bereits gebildetem Vanillin Sekundärreaktionen eintreten können. Andererseits haben wir, wie im folgenden gezeigt wird, bewiesen, daß ein großer Teil des Vanillinsystems in der LS mit abgedeckter phenolischer Hydroxylgruppe vorliegt. Eine solche Verknüpfung (Ätherbindung) könnte durch Lauge nur teilweise zu Vanillin gespalten werden, während das zweite Spaltprodukt, der Acetaldehyd, leicht entfernt wird.

Für die vergleichende Spaltung der monomeren Bausteine und für ähnliche Modellzwecke wurde auch der Glukoconiferylaldehyd dargestellt, und zwar durch Oxydation des Coniferins mit Sauerstoff und Platin. Er erwies sich mit dem von *Tiemann*[4] aus Glukovanillin und Acetaldehyd erhaltenen Produkt identisch. Die Dehydrierung in der Seitenkette des Coniferins verläuft somit besonders leicht, was in Hinblick auf die enzymatischen Dehydrierungsversuche *Freudenbergs*[5] bemerkenswert erscheint. Die Synthese und die alkalische Spaltung des Glukoconiferylaldehyds verlaufen folgendermaßen:



Die alkalische Spaltung methylierter Ligninsulfosäure.

Es schien uns interessant zu prüfen, ob bei methylierter LS gleichfalls Acetaldehydabspaltung eintritt. Dies sollte einerseits zeigen, ob

[4] *F. Tiemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 608 (1874); **18**, 3482 (1885).

[5] *K. Freudenberg, R. Kraft* und *W. Heimberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **84**, 472 (1951). — *K. Freudenberg* und *G. Gehrke*, ibid. **84**, 443 (1951). — *K. Freudenberg*, S.-B. Heidelb. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1949**, 5. Abh.

in dieser freie Methylconiferylaldehyd-Einheiten vorhanden sind, andererseits ob die Maskierung des spaltbaren Typus durch die Methylierungsreaktion beeinflußt wird. Findet man bei vollständiger Methylierung neben Veratrumaldehyd auch noch Vanillin, so kann man nach *F. E. Brauns*[6] aus der mengenmäßigen Verteilung der beiden Aldehyde auf die Verteilung der freien und gebundenen Guajacyleinheiten in der LS schließen.

Eine methodische Schwierigkeit bedeutete die quantitative Trennung des Acetaldehyds vom Veratrumaldehyd, da beide Aldehyde bei unseren Bedingungen in wäßriger Lösung zu etwa 0,1% vorhanden sind. Nur durch chromatographische Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone an Aluminiumoxyd gelang diese. Die Methode wurde zunächst an Methylconiferylaldehyd und seinem Sulfitierungsprodukt überprüft. Obwohl hier niedermolekulare Modellsubstanzen gespalten wurden, dauerte die Bestimmung etwa 14 Stdn., da der Veratrumaldehyd mit Wasserdampf nur wenig flüchtig ist. Die Spaltung des Methylconiferylaldehyds zeigte folgenden Verlauf (Abb. 3):

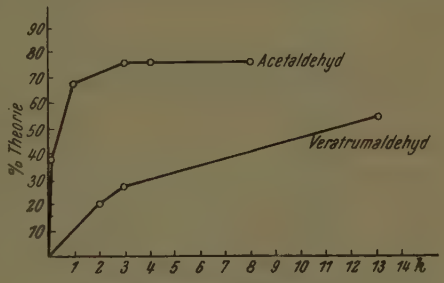


Abb. 3. Methylconiferylaldehyd.

Nach 5maliger Methylierung mit Dimethylsulfat zeigte die von uns verwendete LS einen OCH_3-Gehalt von 26,4% (S = 3,34%) (*G. H. Tomlinson* und *H. Hibbert*[7] erhielten eine LS von 25,6 und 26,6% OCH_3). Sie wurde unter den üblichen Bedingungen insgesamt 72 Stdn. alkalisch hydrolysiert. Die chromatographische Trennung der Hydrazone führte zu folgender Aufteilung der Gesamtkurve (Abb. 4):

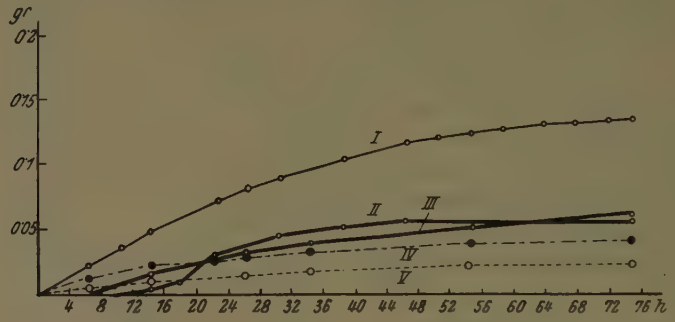
Nur der erst in der 7. Std. auftretende Veratrumaldehyd konnte einwandfrei als reines Hydrazon erhalten werden. In der mit Acetaldehyd bezeichneten Fraktion war dieser zwar enthalten, aber nur durch Mischschmelzpunktsproben der Sublimate *(Kofler)* identifizierbar. Besonders schwer ließ sich das Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon von einer neu auftretenden Komponente *x*, deren Identifizierung nicht gelungen ist, abtrennen. Um die Veratrumaldehydkurve allein aufzunehmen, wurde die Fällung bei einem 2. Versuch mit m-Nitrobenzhydrazid ausgeführt, wobei sich wieder der späte Beginn der Veratrumaldehydabspaltung, den schon *Tomlinson* und *Hibbert* beobachteten, zeigte.

[6] *F. E. Brauns*, Tappi **6**, 118 (1948).

[7] *G. H. Tomlinson* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. 58, 340, 348 (1936).

Aus den Kurven ist zu entnehmen, daß die Acetaldehydbildung durch die Methylierung kaum behindert wurde. Das Auftreten der Komponente x bringt eine weitere Komplikation mit sich, da der Acetaldehyd ja zum Teil auch mit dieser Komponente in Beziehung gebracht werden kann.

Das interessanteste Ergebnis aber war die Auffindung von *Vanillin* neben den bereits diskutierten Aldehyden. Aus dem Verhältnis der Menge des Vanillins zum Veratrumaldehyd kann so geschlossen werden, daß fast ein Drittel der durch die alkalische Hydrolyse mit 1 n NaOH gelieferten Guajacylkerne in der LS abgedeckt ist (Ätherbindung). Diese



I ○——○ Summe der Hydrazone.
II ○——○ Veratrumaldehyd-m-nitrobenzhydrazon.
III ○——○ Veratrumaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon.
IV ●- - -● Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon.
V ○——○ 2,4-Dinitrophenylhydrazon der unbekannten Karbonylverbindung.

Abb. 4. Methylierte Ligninsulfosäure (Fichte 26,4% OCH_3, 2 g).

Bindung muß derart fest sein, daß sie unter den Bedingungen der Sulfitkochung nicht geöffnet wurde. Voraussetzung für diese Berechnung ist die vollständige Methylierung der LS, so daß die angegebene Vanillinausbeute eher einen zu hohen Wert darstellt. Allerdings stellt die Methylierung einen tiefgehenden chemischen Eingriff in das Molekül der LS dar, was am besten die Tatsache beweist, daß die Vanillinausbeute (Veratrumaldehyd als Vanillin berechnet) nach der Methylierung höher ist als vorher.

Experimenteller Teil[8].

Synthese von Modellsubstanzen.

Coniferylaldehyd nach *H. Pauly* und *K. Feuerstein*[9]. Wenn man die Kondensation des Methoxymethylovanillins mit Acetaldehyd nicht unmittelbar nach der Hochvakuumdestillation des ersteren ausführt, erreicht man nur dann gute Ausbeuten, wenn man kurz vor der Kondensation Spuren freien Vanillins durch Ausschütteln mit Alkali entfernt. Die Spaltung des

[8] Nähere Angaben in der Dissertation *I. Keller*, Universität Wien (1950).
[9] *H. Pauly* und *K. Feuerstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 297 (1929).

Methoxymethyloconiferylaldehyds kann statt mit verd. H_2SO_4 in gleicher Ausbeute an einem mit H-Ionen beladenen Kationenaustauscher durchgeführt werden[10].

3,4-Dimethoxyzimtaldehyd nach K. Feuerstein[11].

Glukoconiferylaldehyd. Es wurde 1 g Coniferin in 250 ml warmem Wasser gelöst, 5 ml Eisessig hinzugefügt und 0,2 g auf Asbest aufgetragenes Pt-Mohr eingetragen. Diese Lösung wurde 5 Stdn. am Wasserbad (Rückflußkühlung) erhitzt und gleichzeitig Luft durch ein Gasverteilungsrohr durchgeleitet. Nach Einengen im Vak. kristallisieren fahlgelbe Nadeln aus, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei 203° schmelzen. Ausbeute 30% d. Th. Die wasserfreie Substanz ist sehr hygroskopisch.

Analyse:

$C_{16}H_{20}O_8$. Ber. C 56,46, H 5,92. Gef. C 56,38, 56,10, H 6,16, 6,0.

Die analoge Oxydation des Zimtalkohols zu Zimtaldehyd ergab nur eine Ausbeute von 2,8% d. Th.

Die *Ligninsulfosäure* wurde durch Chinolinfällung nach *K. Freudenberg*[12] erhalten, wobei wir nach Entfernen des Chinolins durch alkalische Wasserdampfdestillation die Na-Lignosulfonate durch Eintragen in Alkohol ausfällten. Zur Entfernung der mitgefällten anorganischen Salze bzw. NaOH wurde gegen destilliertes Wasser dialysiert und der Endpunkt der Dialyse des Alkalis durch Titration festgestellt. Auf diese Weise gehen auch kleine Anteile der Sulfosäure in das Dialysat. Die Ausbeute war etwa 40 bis 50 g aus 4 l technischer Schlempe; die Substanz ergab 12,4% OCH_3 und 12,2% Asche.

Hydrolytische Spaltung.

Alle Spaltungen wurden in der in der 4. Mittlg.[1] beschriebenen Apparatur in der dort angegebenen Weise durchgeführt.

Coniferylaldehyd. Ausbeute nach 4 Stdn. Hydrolyse mit 3,8%iger NaOH an Acetaldehyd: 76,5%; an Vanillin: 71,5%.

Glukoconiferylaldehyd. Das Oxydationsgemisch aus Coniferin wurde neutralisiert und mit 3,8%iger NaOH mehrere Stdn. hydrolysiert. Ausbeute an Acetaldehyd: 9,67% d. Th. (bezogen auf Coniferin); an Vanillin: 37,04%.

3,4-Dimethoxyzimtaldehyd. 0,3772 g wurden der Hydrolyse unterworfen (27 Stdn.). Die Trennung des Veratrumaldehyds vom Acetaldehyd wurde an Al_2O_3 wie folgt durchgeführt: Adsorbens Al_2O_3 nach *Brockmann* stand., Lösungsmittel Benzol, Entwickeln mit Benzol-Methanol.

Das Hydrazon des Veratrumaldehyds bildet die obere rotorange gefärbte Zone, von der sich die hellgelbe Zone des Acetaldehydhydrazons leicht abtrennen läßt. Die getrennten Hydrazone wurden vom Al_2O_3 mit Äthanol bzw. Essigester, Pyridin (für Veratrumaldehyd) eluiert. Acetaldehyd-2,4-DN aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 155°, Ausbeute 76,7%; Veratrumaldehyd-2,4-DN aus Pyridin Schmp. 260°, 60,2% d. Th.[13].

[10] Siehe auch *E. Kvasnicka*, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 150 (1950).

[11] *K. Feuerstein*, J. prakt. Chem. **143**, 174 (1935).

[12] *K. Freudenberg* und *F. Sohns*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 262 (1933).

[13] In ähnlicher Weise wurde von *H. H. Strain* [J. Amer. chem. Soc. **57**, 758 (1935)] das β-Jonon vom Kampfer bzw. Geronsäure von Lävulinsäure getrennt.

Methylierte Ligninsulfosäure nach *H. Hibbert*[7]. Nach 5maliger Methylierung wurden aus 10 g chinolingefällter LS 6,0 g methyliertes Produkt erhalten, welches 3,34% S und 26,41 bzw. 26,51% OCH_3 enthielt.

Zusammenfassung.

Die alkalische Hydrolyse chinolingefällter Fichtenligninsulfosäure (S 4,8%, OCH_3 12,4%, Asche 12,1%) zeigt, daß in dieser Fraktion nur sehr wenig freie Coniferylaldehydhydrosulfosäure-Gruppen (1 : 400 OCH_3) vorhanden sind. Steigert man die Laugenkonzentration stufenweise von 0,1 bis 6 n, so wurden gleichartige Stufen der Acetaldehydabspaltung beobachtet, wobei mit 1 bis 2 n NaOH die maximalen Bereiche festgestellt werden konnten.

An methyliertem Coniferylaldehyd wurde der quantitative und zeitliche Verlauf der hydrolytischen Spaltung zu Veratrumaldehyd und Acetaldehyd untersucht. Nach Ausarbeitung einer chromatographischen Trennungsmethode ließ sich zeigen, daß diese Spaltung in 14 Stdn. mit einer Ausbeute von etwa 80% vor sich geht.

Methylierte Fichtenligninsulfosäure (OCH_3 26,4%, S 2,34%) gab ein chromatographisch schwer trennbares Gemisch von Veratrumaldehyd, Acetaldehyd und einer noch nicht identifizierten Carbonylverbindung. Neben diesen Aldehyden wurde Vanillin isoliert, so daß man — eine vollständige Methylierung vorausgesetzt — annehmen kann, daß etwa ein Drittel des gebildeten Vanillins der unmethylierten LS aus abgedeckten Guajacylkernen stammt.

Eine neue Darstellungsweise des Glukoconiferylaldehyds durch Oxydation des Coniferins wird beschrieben.

Über die Sulfitierung von Ligninpräparaten und Spaltung der gebildeten Ligninsulfosäuren zu Vanillin und Acetaldehyd*.

Von

K. Kratzl und **I. Keller.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(*Eingelangt am 5. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.*)

Da nur Ligninsulfosäure (LS) bei alkalischer Hydrolyse große Mengen von Vanillin und Acetaldehyd abspaltet, haben wir die Vermutung ausgesprochen[1], daß im Holz eine gegen Alkali stabile Bindung durch den Sulfitierungsvorgang in eine alkalilabile Bindung, die dem reversibel spaltbaren Aldoltyp entspricht, übergeführt werden muß. Es wäre denkbar, daß diese „Maskierung" des spaltbaren Systems im Holz nicht vom Lignin selbst, sondern von den Kohlehydraten der Zellwand bewirkt wird; so könnten z. B. alkalistabile oder gegen Sulfit labile Acetalbindungen der Zucker einen solchen Schutz ausführen. Ob für diesen Schutz der Zellverband, also die Bindung Kohlehydrat-Lignin verantwortlich ist, oder ob diese Maskierung in der Konstitution des Lignins selbst begründet ist, sollten die folgenden Versuche mit auf verschiedene Weise isolierten Ligninpräparaten zeigen.

Es wurden 3 Ligninpräparate einer solchen Untersuchung unterzogen: 1. *Brauns'* Nativlignin (Fichte 14,8% OCH_3), 2. Cuproxamlignin nach *Freudenberg* (Buche 19,85% OCH_3) und 3. Salzsäurelignin nach *Willstätter* (Fichte 15,3% OCH_3). Diese Lignine wurden der Sulfitierung unterworfen, wobei die bei *Holmberg*[2] angegebenen Bedingungen eingehalten wurden; nur beim Nativlignin wurde eine modifizierte Ausführung nach *Brauns* verwendet, die sich als wesentlich günstiger erwies.

* Diese Arbeit wurde durch Mittel der Österr. Ges. für Holzforschung unterstützt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[1] *K. Kratzl* und *I. Khautz*, Mh. Chem. **78**, 395 (1946).

[2] *S. Heden* und *B. Holmberg*, Svensk Kem. Tidskr. **57**, 257 (1935); **58**, 97 (1936).

Am leichtesten ließ sich das Nativlignin sulfitieren. Neben dem durch Perjodatoxydation bei Zimmertemperatur gewonnenen Perjodatlignin von *C. B. Purves*[3] gleicht von den bisher bekannten Ligninpräparaten dieses Produkt dem im Holz vorliegenden Lignin am meisten. Allerdings werden nur wenige Prozente an Nativlignin aus dem Holz isoliert, so daß man vermutlich nur niedermolekulare Anteile des Gesamtlignins erfaßt. Im Lignin sind aber noch weitere Anteile vorhanden, die dem Nativlignin sehr nahestehen. Diese Tatsache hat *F. F. Nord*[4] kürzlich bewiesen, denn er konnte nach enzymatischer Vorbehandlung des Holzes und darauffolgender Alkoholextraktion bis zu 27% des Lignins in Lösung bringen. Dieses Lignin zeigt im Vergleich der Ultrarotabsorptionsspektren eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem nativen Lignin.

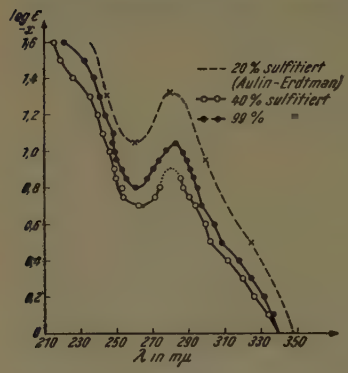


Abb. 1.

Als wir das native Lignin nach *Holmberg* sulfitierten, gingen nur 41% in Lösung; von der gebildeten LS wurde ein Ultraviolettspektrum aufgenommen. *Aulin-Erdtman*[5] hatte schon früher LS aus *Brauns'* Nativlignin untersucht, es stand ihr aber nur eine zu 20% gelöste Substanz zur Verfügung, so daß eine Wiederholung zweckmäßig erschien. In der nachfolgenden Abbildung sind die UV-Spektren aufgezeigt. Die Kurven verlaufen durchaus gleichartig; die zu 100% gelösten Anteile des Nativlignins zeigen das gleiche Absorptionsspektrum wie die zu 20 bzw. 40% gelösten Anteile. Das ε wurde ohne Konzentration eingetragen, da uns im wesentlichen nur die Absorptionsmaxima und die Form der Kurven interessierten. Wir haben es hier mit einem weitgehend von Kohlehydrat freien Lignin zu tun, so daß keine Unklarheiten in der Interpretation der UV-Spektren aufscheinen. *A. W. Sohn*[6] hat nämlich neuerdings festgestellt, daß Zucker auch schon in schwach saurer Lösung Stoffe ergeben, welche dasselbe UV-Spektrum wie Lignin bzw. LS besitzen. Diese, wahrscheinlich aus furfurolartigen Körpern bestehenden, hydrolytischen Abbauprodukte der Zucker können hier kaum eine Rolle spielen (Abb. 1).

Die Sulfitierung von Cuproxamlignin und Salzsäurelignin, welch letzteres aus schwinggemahlenem Holz stammte, zeigte keine Schwierig-

[3] *P. F. Ritchie* und *C. B. Purves*, Pulp and Paper Mag. of Canada **48**, 74—82 (1947).

[4] *W. J. Schubert* und *F. F. Nord*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 977 (1950). — *F. F. Nord* und *W. J. Schubert*, Holzforschung **5**, 1 (1950).

[5] *G. Aulin-Erdtman*, Tappi **32**, 160 (1948).

[6] *A. W. Sohn*, Das Papier **4**, 379 (1950).

keiten. Das Cuproxamlignin ging zu 79%, das Salzsäurelignin zu 94% in Lösung. Die alkalische Hydrolyse wurde in üblicher Weise zuerst mit 3,8%iger und dann mit 19,4%iger NaOH durchgeführt. Bei allen Ligninpräparaten wurden sowohl Vanillin bzw. Syringaaldehyd, als auch Acetaldehyd gefunden. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Über die Geschwindigkeit der Spaltung gibt die Abb. 2 Auskunft. Die Gesamtreaktionszeit ist beim nativen Lignin am kürzesten, wobei auch die höchsten Ausbeuten erhalten werden. Merkwürdig erscheint, daß mit verdünnter Lauge nur wenig Acetaldehyd

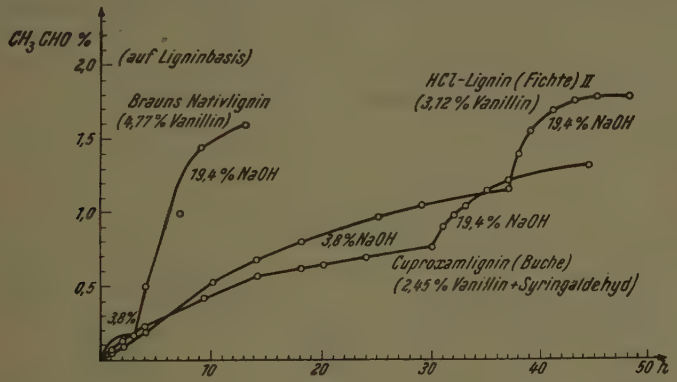


Abb. 2.

Tabelle 1.

Stoff	Einwaage g	Davon sulfitiert %	Hydrolyse durchgeführt mit g	Konzentration der Lauge %	CH_3CHO in % bezogen auf Spalte 4	CH_3CHO in % bezogen auf Lignin	Vanillin (+ Syringaaldehyd) bezogen auf Spalte 4	Vanillin (+ Syringaaldehyd) bezogen auf Lignin
HCl-Lignin (Fichte) OCH_3 = 15,3% ...	10	94	4,7	3,8	1,05	1,15		
				19,4	0,62	0,68		
				Su.	1,67	1,83	2,84	3,12
Cuproxam-Lignin (Buche) OCH_3 = 19,8%	10	79	5,3	3,8	0,65	0,78		
				19,4	0,45	0,54		
				Su.	1,10	1,32	2,02	2,43
Brauns' Nativ-Lignin OCH_3 = 14,8% ...	1	99	0,74	3,8	0,14	0,16		
				19,4	1,29	1,46		
				Su.	1,43	1,62	4,2	4,77

erhalten wird, während dieser Anteil bei den höher kondensierten Ligninen wesentlich größer ist. Wenn man ohne Berücksichtigung der Verluste das molare Verhältnis der beiden Spaltprodukte (Vanillin : Acetaldehyd = 1 : 1,2) ausrechnet, so ergibt sich, daß auch in diesem Fall noch etwa 20% mehr Acetaldehyd erfaßt werden als z. B. beim Coniferylaldehyd. Bemerkenswert ist weiter, daß das hochkondensierte HCl-Lignin die längste Reaktionszeit benötigt. Somit würde sich in der gebildeten LS der Kondensationsgrad der Ausgangslignine einigermaßen widerspiegeln.

Da isolierte, weitgehend zuckerfreie Ligninpräparate nach Sulfitierung und alkalischer Hydrolyse beide Abbauprodukte des Coniferylaldehydsystems ergeben, muß die Maskierung des alkaliempfindlichen Systems im Lignin selbst konstitutionsmäßig begründet sein.

Experimenteller Teil[7].

Sulfitierung von Brauns Nativlignin[8]. 1 g des Lignins wurde in einem Einschlußrohr mit 100 ml einer Lösung von 1,4% NaOH und 5% Gesamt-SO_2 suspendiert und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde im Glycerinbad unter kräftigem Schütteln innerhalb von 2 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach 5 Stdn. lockerte sich das zu einem Ballen geschmolzene Lignin auf und ging zu 98,7% in Lösung (Rückstand 0,013 g).

Mit 75 ml dieser Lösung wurde die alkalische Hydrolyse in der in den vorangegangenen Mitteilungen[9] beschriebenen Weise durchgeführt. Der Trockenrückstand der Lösung betrug 4,5% mit einem Methoxylgehalt von 2,85%. Nach Verdünnen der Lösung auf 0,0273 g Trockensubstanz in 100 ml wurde die UV-Absorption gemessen.

Bei *Holmbergs* Sulfitierungsbedingungen[2] gingen nur 40% in Lösung; auch von dieser Ligninsulfosäure wurde die UV-Absorption gemessen.

Die *Darstellung des Cuproxamlignins* erfolgte nach der Arbeitsvorschrift von *K. Freudenberg*[10] aus Buchenholzmehl. Das Präparat zeigte folgende Analysenwerte: C 56,90, 57,12%; H 6,11, 6,10%; OCH_3 19,80, 19,85% und Spuren Asche.

Bei *Holmbergs* Sulfitierungsbedingungen gingen 79,2% in Lösung.

Darstellung und Sulfitierung von Salzsäurelignin. Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach der Vorschrift von *Willstätter* und *Zechmeister*[11]. 100 g schwinggemahlenes, mit Benzol-Aceton 1 : 1 entharztes Fichtenholz wurden 4 Stdn. unter öfterem Umschütteln mit rauchender HCl (d = 1,215) behandelt. Nach Zufügen von 700 g Eis wurde 18 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen, filtriert (nach weiterer Verdünnung) und mit verd. HCl (1 : 1) und viel Wasser nachgewaschen. Schließlich wurde 3mal mit je 4 l H_2O

[7] Nähere Angaben in der Dissertation *I. Keller*, Universität Wien (1950).

[8] Wir sind Herrn *F. E. Brauns* (Appleton, Wisc.) für die Überlassung des Präparats und der Arbeitsvorschrift zu großem Dank verpflichtet.

[9] Siehe vorangegangene Mitteilungen und auch *K. Kratzl* und *F. Rettenbacher*, Mh. Chem. 80, 622 (1949).

[10] *K. Freudenberg, F. Sohns* und *H. Janson*, Liebigs Ann. Chem. 518, 63 (1935).

[11] *R. Willstätter* und *L. Zechmeister*, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2640 (1922).

aufgekocht, abgesaugt und getrocknet. Dieses Präparat zeigte folgende Analysenwerte: C 59,59, 59,98%; H 6,23, 6,14%; OCH_3 15,34, 15,27% und Spuren Asche.

Nach den Sulfitierungsbedingungen von *Holmberg* ging das Lignin zu 94% in Lösung.

Zusammenfassung.

An verschiedenen Ligninpräparaten wurden die Sulfitierung und alkalische Hydrolyse der gebildeten Ligninsulfosäuren zu Vanillin und Acetaldehyd untersucht. *Brauns'* Nativlignin läßt sich quantitativ aufschließen und ergibt in kürzester Zeit die besten Ausbeuten an diesen Aldehyden, während Cuproxamlignin und Salzsäurelignin zwar weitgehend sulfitierbar sind, aber die entsprechenden Aldehyde erst nach längerer Hydrolysendauer ergeben. Die Maskierung des mit Alkali spaltbaren Systems ist somit in der Konstitution des Lignins selbst begründet, da es sich bei diesen Präparaten um weitgehend zuckerfreie Lignine handelt.

Über die quantitative Auswertung von Elektrophoresediagrammen auf Filtrierpapier.

II. Mitteilung[1].

Von

H. Michl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Aug. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Die Erfolge, die mit Hilfe der Elektrophorese auf Filtrierpapier in der letzten Zeit erzielt wurden[2–6], erwecken das Bedürfnis nach einem einfachen Verfahren zur quantitativen Auswertung der dabei erhaltenen Diagramme. Bisher wurden 4 Verfahren beschrieben. Diese sind:

1. Die Methode von *Turba* und *Enenkel*[7]. Hier werden die einzelnen bei der Papierelektrophorese erhaltenen und durch Anfärben sichtbar gemachten Eiweißfraktionen durch Zerschneiden des Filtrierpapierstreifens isoliert und nach dem Eluieren kolorimetrisch bestimmt.

2. Das Verfahren von *Cremer* und *Tiselius*[8]. Dieses ist eine Verfeinerung der obigen Methode. Der Filtrierpapierstreifen wird normal zu seiner Längsrichtung in zahlreiche schmale Streifchen zerschnitten und deren Farbstoffgehalt bestimmt. Aus den erhaltenen Extinktionswerten läßt sich punktweise eine Kurve konstruieren, die einer bei der freien Elektrophorese erhaltenen entspricht.

3. Die Auswertung nach *Wieland* und *Wirth*[9]. Diese erfolgt auf Grund der Retentionsanalyse.

---

[1] *H. Michl*, Mh. Chem. **82**, 944 (1951).

[2] *Th. Wieland*, *E. Fischer* und *L. Wirth*, Liebigs Ann. Chem. **564**, 15 (1949).

[3] *K. Wallenfels* und *E. Pechmann*, Angew. Chem. **63**, 44 (1951).

[4] *H. Michl*, *K. Riedl* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **82**, 539 (1951).

[5] *W. Grassmann*, *K. Hannig* und *M. Knedel*, Dtsch. med. Wschr. **76** 333 (1951).

[6] *W. Maurer* und *K. T. Schild*, Klin. Wschr. **29**, 514 (1951).

[7] *F. Turba* und *H. J. Enenkel*, Naturwiss. **37**, 93 (1950).

[8] *H. D. Cremer* und *A. Tiselius*, Biochem. Z. **320**, 273 (1950).

[9] *Th. Wieland* und *L. Wirt*, Angew. Chem. **62**, 473 (1950).

4. Die Bestimmung nach *Grassmann* und *Hannig*[10]. Diese erfolgt durch Ausmessen des mit Monobromnaphthalin lichtdurchlässig gemachten Filtrierpapierstreifens mit einem lichtelektrischen Spaltkolorimeter.

Alle diese Verfahren gestatten vorerst nur eine *punktweise* Auswertung der Diagramme. Das Verfahren von *Grassmann* und *Hannig* läßt sich durch Anwendung einer selbsttätigen Registriereinrichtung[10] zwar ohne weiteres in ein kontinuierliches Verfahren umwandeln, doch ist dafür schon ein gewisser Aufwand erforderlich.

Die vorliegende Arbeit beschreibt nun I. ein einfaches, *kontinuierliches, selbstregistrierendes* Verfahren und gibt II. eine eingehende Behandlung der Fehlerquellen, die bei der quantitativen Papierelektrophorese auftreten können.

I. Die quantitative Auswertung.

Man benötigt hierzu einen normalen photographischen Vergrößerungsapparat, dessen Objektiv durch eine Zylinderlinsenoptik (Periskop), die leicht angefertigt werden kann, ersetzt ist. Ferner braucht man Graukeile, die nach dem Verfahren von *Goldberg*[11] hergestellt werden können. Die Diagramme sind in kurzer Zeit und sehr einfach anzufertigen. Abb. 1 zeigt das Prinzip des Verfahrens. Im Vergrößerungsapparat befindet sich der bei der Elektrophorese z. B. nach[12] erhaltene, angefärbte und durchsichtig gemachte Filtrierpapierstreifen oder besser dessen photographisches Negativ. Das Brechungsgefälle der Zylinderlinse liegt in der Richtung des Filtrierpapierstreifens, es gelangen also nur dessen Querstreifen zur Abbildung. Ohne Graukeil würde man auf dem photographischen Papier eine Folge langer, streng paralleler Lichtstreifen bekommen, die in ihren Helligkeitswerten den ursprünglichen farbigen Querstreifen entsprechen. Ein Graukeil, dessen Gefälle nun in der Richtung dieser Lichtstreifen liegt, bewirkt eine verschiedene Schwächung des durchgehenden Lichtes. An den dunklen Stellen zwischen den einzelnen Lichtstreifen wird, wenn der Graukeil entsprechend abgestimmt ist, kein Licht durchgelassen, bei den Lichtstreifen je nach der Helligkeit Licht bis zur entsprechenden Höhe des Keiles. Man

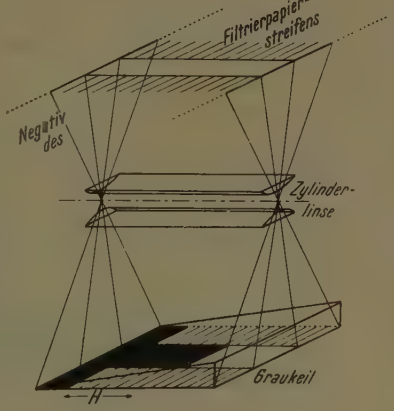


Abb. 1.

[10] *W. Grassmann* und *K. Hannig*, Naturwiss. **37**, 496 (1950).
[11] *E. Goldberg* in *F. Weigert*, Optische Methoden der Chemie, S. 59ff. Leipzig. 1927.
[12] *H. Michl*, Mh. Chem. **82**, 489 (1951).

erhält so *Schattenkurven* (Abb. 2), die nichts anderes als eine Umwandlun der Folge von starken und schwachen Lichtstreifen in größere und kleine Hügel sind. Die jeweilige Höhe dieser Hügel ist ein Maß für di Extinktionsdifferenz zwischen den angefärbten und nicht angefärbte Stellen des Papierstreifens und damit für die Eiweißkonzentration a der betreffenden Stelle. Die *Gesamt*konzentration an einer Eiweiß komponente ist proportional der *Fläche* eines Hügels, ganz analog, wi das bei der *freien* Elektrophorese bei dem Verfahren von *Philpot*[13] un *Longsworth*[14] der Fall ist.

Abb. 2.

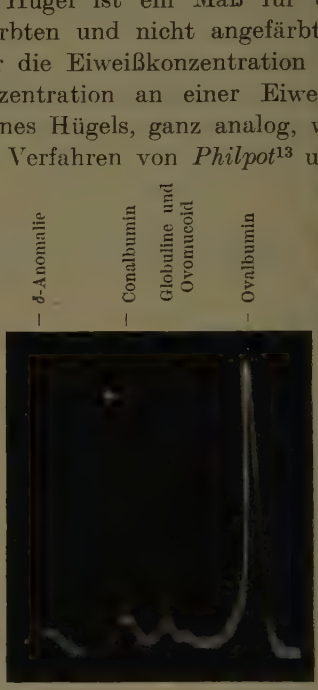


Abb. 3.

Für das Zustandekommen einer gut auswertbaren Schattenkurv ist die Verwendung des richtigen Keiles von großer Bedeutung. Di Höhe der Hügel ist nämlich der Keilkonstanten — das ist die Änderun der Extinktion des Keiles pro Zentimeter in der Keilrichtung[11] — ve kehrt proportional. Es gilt (vgl. Abb. 1):

$$H = E/K.$$

E ... Differenz der Extinktionen am Filtrierpapierstreifen bzw. desse Negativ.
H ... Höhe der Hügel der Schattenkurve in cm.
K ... Keilkonstante.

Man kann nun die Keilkonstante nicht beliebig klein machen wie zur Erzielung hoher Hügel günstig wäre, da sonst die Konturen d Schattenkurve zu unscharf werden. An der Grenze derselben werde ja alle Tonwerte des photographischen Papiers vom reinen Weiß b

[13] *J. St. L. Philpot*, Nature (London) **141**, 283 (1938).
[14] *L. G. Longsworth*, Chem. Reviews **30**, 323 (1942).

um tiefen Schwarz durchlaufen. Diese *Verlaufbreite*[15] soll möglichst chmal gehalten werden. Hierzu gibt es folgende Möglichkeiten:

1. Die Verwendung möglichst hart arbeitender Papiere und Entwickler. Die so erreichbare Verlaufbreite war bei einer Keilkonstanten von 0,56 — wie in Abb. 2 — 1,7 cm.

2. Das Mitkopieren eines Gazenetzes, wie von *Goldberg*[16] beschrieben.

3. Das Abschwächen mit dem *Farmer*schen Abschwächer (einer Lösung von Kaliumferrizyanid und Natriumthiosulfat)[17]. Hier wird vor allem die Schwelle deutlicher sichtbar. Jedoch ist bei dieser Methode einige Vorsicht geboten, da unter Umständen Verzerrungen eintreten können.

4. Das Umkopieren. Dieser Weg ist der *wirksamste*. Bei einem einmaligen Umkopieren wird die Verlaufbreite auf etwa ein Fünftel eingeengt.

Im allgemeinen sind Keile mit einer Konstanten von 0,5 bis 0,6 am universellsten verwendbar. Die unter Punkt 1 bis 3 beschriebenen Methoden reichen dann bei weitem aus.

II. Die Fehlerquellen bei der quantitativen Auswertung.

Für eine exakte quantitative Auswertung müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

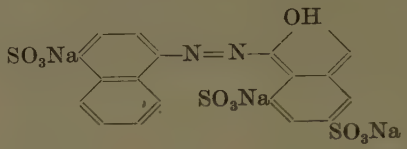
1. Die Intensität der Farbe auf dem Papierstreifen soll möglichst stark und vor allem proportional der Konzentration des untersuchten Stoffes sein. So kann z. B. der Nachweis von Eiweiß durch Anfärben mit sauren Wollfarbstoffen — wie erstmalig von *Turba*[7] vorgeschlagen — erfolgen. Das von diesem Autor verwendete Azokarmin B färbt aber nicht besonders stark an und zeigt außerdem nur ein verhältnismäßig geringes Absorptionsvermögen für photographisch wirksame Strahlen. Als wesentlich besser geeignet fand ich das *Neucoccin* (einen in der Photographie vielfach verwendeten Farbstoff der Agfa: I). Dieses färbt stärker an und absorbiert vor allem sehr kräftig die photographisch wirksamen Strahlen. Die Proportionalität der Anfärbung mit der Konzentration wurde durch Vergleich der quantitativ ausgewerteten Diagramme (Abb. 2) mit Diagrammen meiner Elektrophoreseeinrichtung[15] (Abb. 3) in zahlreichen Versuchen erwiesen. Als Untersuchungsmaterial diente hierbei vor allem Hühnereiweiß. Bei Arbeiten mit geringen Substanzmengen bzw. im Fall extrem niedriger Konzentrationen einzelner Kompo-

[15] *H. Michl*, Mh. Chem. **82**, 23 (1951).

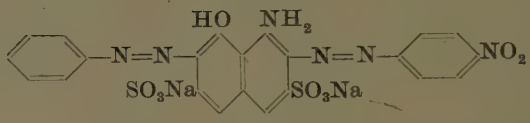
[16] *E. Goldberg* in *F. Weigert*, Optische Methoden der Chemie, S. 627. Leipzig. 1927.

[17] *G. I. Higson* in *A. Hay*, Die Photographie in Wissenschaft und Praxis, S. 184. Wien und Leipzig. 1929.

nenten im Eiweißgemisch kann man die Intensität der Anfärbung nach folgenden Verfahren weiter steigern:



I[18]



II[19]

a) Man verwendet zum Anfärben Farbstoffgemische. So bewährte sich ein Gemisch von Neucoccin und Naphtholblauschwarz B (II)[20, 21] in trichloressigsaurer Lösung. Mit dieser Färbemethode kann man noch etwa 1 γ Eiweiß/cm Streifenbreite bestimmen.

b) Man fügt dem Farbbad Cu- oder auch Ni-Azetat zu. Bei Eluieren des überschüssigen Farbstoffes gehen auch die Schwermetallsalze an den nicht von Eiweiß bedeckten Stellen in Lösung, das Eiweiß hält neben dem Farbstoff noch Schwermetallionen zurück. Legt man nun den Filtrierpapierstreifen in eine alkohol. Lösung von Rubeanwasserstoffsäure, so tritt an den schwermetallsalzhaltigen Stellen eine zusätzliche Blauschwarzfärbung auf.

c) Eine zusätzliche Anfärbung ist auch durch *Folins* Aminosäurereagens[22] (Na-Salz der 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure) möglich. Dieses und das unter b beschriebene Verfahren eignet sich vor allem zum Nachweis von Eiweißarten, die sich mit Wollfarbstoffen nur schlecht anfärben lassen.

d) Auch auf rein photographischem Wege läßt sich eine Kontraststeigerung — die sich ja praktisch wie eine stärkere Anfärbung auswirkt — erreichen. So liefert ein einfaches Kopieren des angefärbten und durchsichtig gemachten Filtrierpapierstreifens auf eine phototechnische Platte eine bis 4,5fache Kontraststeigerung.

---

[18] *I. Matsuo*, Biologische Untersuchung der Farbstoffe, S. 85. Kyoto 1933.

[19] *H. E. Fierz-David* und *L. Blangly*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, S. 274. Wien. 1947.

[20] Ich danke der Fa. *G. Oltay*, Wien, für die Überlassung einer Probe dieses Farbstoffes.

[21] Naphtholblauschwarz ist möglicherweise dem von *Grassmann* empfohlenen Amidoschwarz 10 B ähnlich oder identisch.

[22] *O. Folin*, J. biol. Chemistry **51**, 377 (1922).

e) Eine weitere Kontraststeigerung erhält man, wenn man hinter dem durchsichtig gemachten Filtrierpapierstreifen eine reflektierende Wand anbringt und diese von vorne durch den Filtrierpapierstreifen beleuchtet. Das Licht passiert so zweimal die nicht angefärbten bzw. angefärbten Stellen, wodurch sich die Extinktionsdifferenzen nahezu verdoppeln.

Bei den Anfärbemethoden muß man noch berücksichtigen, daß sich der Farbstoff an den eiweißfreien Stellen leicht auswaschen läßt. Das ist — wie weiter unten unter Punkt 3 gezeigt werden wird — sehr stark von der Art des verwendeten Filtrierpapiers abhängig.

2. Recht unangenehm kann bei der Papierelektrophorese ein Vorgang werden, den ich als „Dochteffekt" bezeichnen möchte. Darunter sind die durch Kapillarkräfte bewirkten Strömungen der Pufferlösung im Filtrierpapierstreifen zu verstehen. Diese Pufferströmungen, die sich da nicht, wie etwa die elektroosmotische Strömung, gleichmäßig über den ganzen Filtrierpapierstreifen erstrecken, können überhaupt jede Trennung verhindern. Der Dochteffekt tritt vor allem dann auf, wenn ein Filtrierpapierstreifen direkt in die Pufferlösung taucht. Experimentell wird er dadurch bestimmt, daß man auf dem Filtrierpapierstreifen normal zu seiner Längsrichtung Striche mit einer Zuckerlösung, die ja im elektrischen Feld nicht wandert, anbringt. Die Verschiebung der einzelnen Zuckerstriche gegen ihre ursprüngliche Stellung zeigt sehr deutlich alle Pufferströmungen an. Den Dochteffekt kann man dadurch verhindern, daß man den Puffer in den Elektrodenräumen von einem Filtrierpapierrei aufsaugen läßt, der den gleichen Feuchtigkeitsgehalt aufweist wie der Filtrierpapierstreifen selbst. Außerdem sollen nur solche Anordnungen verwendet werden, bei denen das Wasser vom Filtrierpapierstreifen während des Versuches nicht verdunsten kann, da sonst weitere Störungen auftreten können[23].

3. Ein sehr wichtiger Punkt ist die *Wechselwirkung* des Untersuchungsmaterials mit dem *Filtrierpapier*. Bei Aminosäuren, Polypeptiden usw. ist diese meist nur gering. Bei Eiweiß aber kann das Versuchsergebnis oft durch Adsorptionserscheinungen erheblich verfälscht werden. Diese Störung kann sich auf zwei verschiedene Arten auswirken.

a) Bei *kurzen* Versuchszeiten wird das Eiweiß an der Ausgangsstellung mehr oder minder stark zurückgehalten, was sich nach der Anfärbung zu erkennen gibt. Bei *längeren* Versuchszeiten verteilt sich die adsorbierte Substanz über eine größere Fläche und das Ergebnis kann ganz normal aussehen. Für qualitative Untersuchungen ist diese Störung vielleicht weniger wichtig, sie kann bei kurzen Versuchszeiten höchstens eine Komponente mehr — die Ausgangsstellung — vortäuschen oder eine

[23] *E. L. Durrum*, Science (New York) **113**, 66 (1951).

solche überdecken. Eine Ignorierung dieser Störung bei der quantitativen Auswertung wäre jedoch sehr bedenklich, da manche Eiweißarten, etwa das Serumalbumin, bevorzugt adsorbiert werden und man daher zu wenig findet.

b) Weit ernster ist eine Erscheinung, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den bei der freien Elektrophorese auftretenden Anomalien hat[14]. Sie kann vor allem bei hohen Spannungsgefällen und bei Verwendung bestimmter Filtrierpapiersorten auftreten. Mit fortschreitender Versuchsdauer beobachtet man eine Verlangsamung der Wanderungsgeschwindigkeit, ja sogar einen Stillstand. Es treten an den Eiweißlinien starke

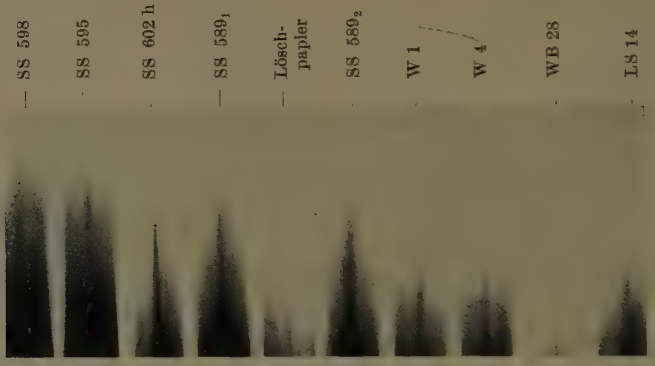


Abb. 4.

Leitfähigkeitsverminderungen auf, die eine lokale Erhitzung zur Folge haben. Diese führt zu einer Denaturierung des Eiweißes am Streifen bzw. zu einer Austrocknung des Streifens an den betreffenden Stellen.

Zum Studium dieser Erscheinung wurden eine Anzahl Filtrierpapiersorten auf ihr Adsorptionsvermögen für Eiweiß geprüft. Für diese Untersuchung brachte man auf die gleich großen, mit Puffer getränkten Streifen der verschiedenen Filtrierpapiere in der Mitte gleiche Eiweißmengen in Form von Strichen auf. Nach einer bestimmten Zeit wurden die Streifen ausgewässert und getrocknet. Je nach der Adsorptionsfähigkeit der Filtrierpapiersorte hielt dieses mehr oder weniger Eiweiß zurück. Das Eiweiß wurde nun durch Anfärben sichtbar gemacht und nach der oben beschriebenen Zylinderlinsen-Keilmethode bestimmt. In Abb. 4 bedeuten die 10 Streifen 10 Sorten Filtrierpapier. Die Höhe der einzelnen Streifen gibt die zurückgehaltene Menge Eiweiß und Farbstoff an. Der dunkle Kern in der Mitte eines Hügels entspricht der zurückgehaltenen Menge Eiweiß und die seitlichen Hügel rechts und links davon dem vom Papier zurückgehaltenen Farbstoff. Je niedriger die einzelnen Hügel sind, desto weniger Eiweiß und auch Farbstoff werden von dem Filtrierpapier zurückgehalten, desto besser ist es also für die Papierelektrophorese geeignet. Nach diesem Kriterium sind die links angeführten Sorten, wie Schleicher und Schüll (abgekürzt S. S.) Nr. 598 oder 595, kaum, die rechts stehenden — besonders das W. B. 28 — gut

geeignet. Leider mußte aber immer wieder festgestellt werden, daß die Adsorptionsfähigkeit mancher Papiere, z. B. gerade vom W. B. 28, Schwankungen unterworfen ist, so daß eigentlich jeder Bogen auf seine Eignung untersucht werden sollte.

Die Adsorptionsfähigkeit schwankt ferner — wie schon erwähnt — innerhalb der Eiweißarten. Abb. 4 entspricht etwa der durchschnittlichen Adsorption des dort jeweils angegebenen Papiers für Hühner- und Serumeiweiß.

In zahlreichen Experimenten wurde untersucht, ob ein unterschiedliches Verhalten zu beobachten ist, wenn der mit Eiweiß imprägnierte Filtrierpapierstreifen feuchtigkeitsgesättigter Luft ausgesetzt ist oder sich in einer anderen Umgebung befindet. Diesem Punkt wurde vor allem in Hinblick auf meine Versuchsanordnung[12] besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Es ergab sich, daß Bäder aus sorgfältig gereinigten Kohlenwasserstoffen — etwa Toluol — *keinen* Einfluß auf das Adsorptionsvermögen hatten. Anders war es bei der Verwendung von Flüssigkeiten mit höheren Dielektrizitätskonstanten, etwa Nitrobenzol. Hier wurde das Eiweiß vom Filtrierpapier deutlich stärker zurückgehalten.

Das übermäßige Haften des Eiweißes am Filtrierpapier kann also durch die Wahl eines geeigneten Filtrierpapiers sowie des umgebenden Mediums günstig beeinflußt, jedoch nicht völlig verhindert werden. Für eine quantitative Auswertung ist dies aber unbedingt erforderlich. Versuche, die aktiven Gruppen des Papiers, die die Adsorption bewirken, mit anorganischen Ionen zu blockieren[24], waren vollkommen erfolglos. Auf einfachste Weise gelang dies jedoch mit einem ähnlichen Eiweiß, wie es dann zur Untersuchung verwendet wird. Dies führt man derart durch, daß man zu dem Puffer, mit dem der Filtrierpapierstreifen vor der Untersuchung befeuchtet wird, eine kleine Menge Eiweiß gibt.

4. Bei Verwendung mancher harter Filtrierpapiersorten kann ein vollständiges Verschmieren der Eiweißlinien eintreten. Derartige Papiere, z. B. das nach Punkt 3 gut geeignete LS 14, sind also für die Papierelektrophorese nicht geeignet.

5. Die Störungen, die durch die Elektroosmose hervorgerufen werden, sind meist gering. Sie bewirken lediglich eine Verfälschung der Wanderungsgeschwindigkeit. Es wurde erfolglos versucht, sie durch Imprägnieren des Filtrierpapiers mit Stoffen, wie $BaSO_4$, $SrSO_4$, ZnO, $Fe(OH)_3$, MgO, TiO_2 usw., zu beeinflussen. Auch Zusätze oberflächenaktiver Stoffe zum Puffer, z. B. Zephirol, Kristallviolett, führten nicht zum Ziel.

Eine Beeinflussung der Elektroosmose gelingt durch eine entsprechende Wahl des Filtrierpapiers, und zwar zeigen meist weiche Sorten stärkere elektroosmotische Strömungserscheinungen als harte. *Kompensieren*

[24] *E. Broda* und *T. Schönfeld*, Mh. Chem. **81**, 459 (1950).

kann man die elektroosmotische Strömung durch den entsprechenden hydrostatischen Druck, wie er etwa in meiner Anordnung[12] durch das verschiedene Niveau der Elektrodengefäße auftritt.

Zur *Wahl* des *Filtrierpapiers* für papierelektrophoretische Untersuchungen von Eiweiß läßt sich Punkt 1 bis 5 zusammenfassend sagen:

Die in den Punkten 1, 3 (Adsorption) und 4 („Verschmieren") beschriebenen Fehlerquellen lassen sich besser bei der Verwendung weicher, die unter 2 (Dochteffekt) und 5 (Elektroosmose) geschilderten Störungen durch die Verwendung harter Filtrierpapiersorten vermeiden. Da die erstgenannten Störungen viel ernsterer Natur sind und die letzteren

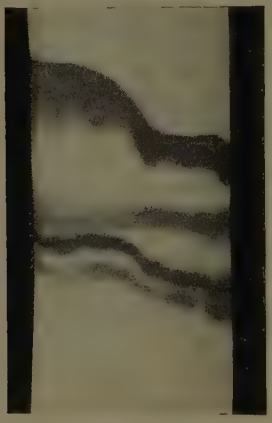


Abb. 5.

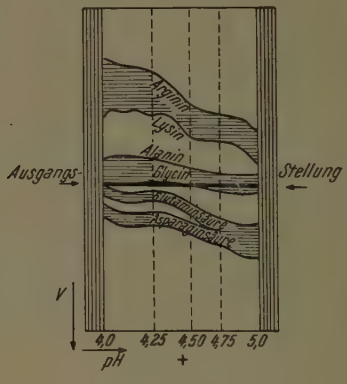


Abb. 6.

sich auch durch apparative Maßnahmen bekämpfen lassen, halte ich Filtrierpapiersorten, die *weich* und *dick* sind sowie eine glatte Oberfläche besitzen, am besten für die Elektrophorese von Eiweiß auf Filtrierpapier geeignet.

6. Von größter Bedeutung für die optimale Auftrennung bei der Elektrophorese ist die Wahl des *günstigsten pH-Wertes*. Man kann diesen selbstverständlich durch eine Anzahl Versuche bei verschiedenen pH-Werten suchen, braucht aber hierfür entsprechend mehr Material und Zeit. Außerdem besteht von Versuch zu Versuch immer ein pH-Sprung und die Kenntnis von der pH-Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit bleibt dementsprechend lückenhaft. Den günstigsten pH-Wert in *einem* Versuch und in einem *kontinuierlichen* pH-Gefälle festzustellen, gelang erstmalig dadurch, daß man normal zur Längsrichtung des Filtrierpapierstreifens ein pH-Gefälle erzeugt und dann die Elektrophorese durchführt (Abb. 5 und 6). Diese Methode bewährt sich besonders in den Fällen, bei denen sich die Wanderungsgeschwindigkeit einzelner Komponenten

innerhalb eines kleinen pH-Bereiches stark ändert. Abb. 5 und 6 beweist dies für ein Gemisch der sechs Aminosäuren Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glycin, Alanin, Lysin und Arginin in dem pH-Bereich zwischen 4 und 5. Erwartungsgemäß sieht man, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Monoaminodikarbonsäuren mit steigendem pH zunimmt und die der Hexonbasen sich vermindert. Die Monoaminomonokarbonsäuren zeigen nur eine geringe kathodische Wanderung. Die beste Auftrennung tritt etwa bei pH 4,25 ein.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man mit der beschriebenen Methode zur quantitativen Bestimmung von Elektrophoresediagrammen auf Filtrierpapier — untersucht wurden hauptsächlich Hühnereiweiß und auch Blutserum — leicht eine Genauigkeit von $\pm 2\%$ (vom Gesamteiweiß) für das Albumin und von $\pm 1\%$ für die Globuline erzielt. Der Materialbedarf für eine Untersuchung liegt bei 30 bis 40 γ pro Zentimeter Streifenbreite; er ist also um nahezu 2 Zehnerpotenzen niedriger als bei der derzeit empfindlichsten Apparatur für *freie* Elektrophorese[25].

Experimenteller Teil.

Durchführung einer Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung von Hühnereiweiß.

Elektrophorese[12]. Ein Filtrierpapierstreifen W. B. 28 (tschechoslowakischer Herkunft), 2,5 × 16 cm, wurde nach einer deutlichen Markierung der Ausgangsstellung 5 Min. lang mit einem Veronalpuffer von pH 8,5 und $\mu = 0{,}1$, der 0,5% frisches Hühnereiweiß enthielt, getränkt. Dann preßte man ihn zwischen Filtrierpapier ab und brachte etwa 10 μl frisches Hühnereiweiß, das vorher mit Puffer im Verhältnis 1 : 4 verdünnt worden ist, auf die Ausgangsstellung. Nach Einlegen in die von mir beschriebene Apparatur[12] — die Elektrodenräume waren mit pufferfeuchtem Filtrierpapier W. B. 28 ausgelegt — wurden 5 Min. lang 100 V und dann 500 V (5 MA) an die Elektroden gelegt. Nach 40 Min. wurde abgeschaltet, der Filtrierpapierstreifen herausgenommen und bei 100° getrocknet.

Anfärben. Das Farbbad enthielt 50 ml Äthanol, 25 ml Eisessig, 25 ml Wasser und war mit Neucoccin kalt gesättigt. Der Streifen blieb 5 Min. im Farbbad und wurde dann 5 Min. mit 96%igem Äthanol gewaschen. Dann wurde er 30 Min. lang in einer Waschflüssigkeit, die aus 50 (Vol.)% Äthanol, 40% Wasser und 10% Eisessig bestand, „gewässert". Zum Schluß behandelte man nochmals mit 96%igem Äthanol und trocknete.

Herstellung des Negativs. Der so erhaltene, angefärbte Filtrierpapierstreifen wurde mit α-Bromnaphthalin getränkt und blasenfrei zwischen eine Glas- und eine weiße Porzellanplatte gepreßt. Die Aufnahme erfolgte auf eine phototechnische Platte (Aktophot), entwickelt wurde in einem Metol-Hydrochinonentwickler unter Zusatz von 0,2 g/1000 ml 6-Nitrobenzimidazol.

Erzeugung der Schattenkurve. Diese erfolgt in der Anordnung von Abb. 1. Zu beachten ist:

[25] *H. J. Antweiler*, Kolloid-Z. **115**, 130 (1949).

1. Der Vergrößerungsapparat muß über einen Kondensor und eine genügend starke Lichtquelle (Nitraphotlampe, Uvaulunstrahler o. ä.) verfügen, da die Zylinderlinse auf 1 : 11 abgeblendet und eventuell ein Blaufilter verwendet werden soll.

2. Die Längsachse der Zylinderlinse muß genau senkrecht auf die Längsachse des Filtrierpapierstreifens bzw. dessen Negativ stehen. Das läßt sich mit Hilfe der markierten Ausgangsstellung leicht erreichen.

3. Es darf kein Licht seitlich vom Negativ vorbeigelangen.

4. Das verwendete Photopapier soll möglichst hart arbeiten und empfindlich (vgl. Punkt 1) sein.

Anfärben mit Neucoccin-Naphtholblauschwarz (II. Teil, Punkt 3a). Ein Gemisch aus 50 (Vol.)% Äthanol, 25% Eisessig und 25% Wasser, das in 100 ml 2 g Trichloressigsäure enthält, wird mit beiden Farbstoffen gesättigt. Die Dauer der Anfärbung beträgt 10 Min. Ausgewässert wird wie oben.

Anfärben mit Kupferrubeanat (II. Teil, Punkt 3b). Das nur schwach angesäuerte Farbbad (5% Eisessig) wird 2%ig an Cu- oder Ni-Acetat gemacht. Die Badedauer und Auswässerung ist wie oben. Nach der Ausbildung der Farbe in einer 2%igen alkoholischen Rubeanwasserstoffsäurelösung entfernt man überschüssiges Reagens mit Äthanol.

Anfärben mit Folins Aminosäurereagens (II. Teil, Punkt 3c). Der mit 0,2 n alkohol. Kalilauge besprühte und getrocknete Filtrierpapierstreifen wird mit einer gesättigten alkohol. Lösung von 1,4-naphthochinon-6-sulfonsaurem Natrium getränkt und einige Min. in strömenden Wasserdampf gehalten. Überschüssiges Chinon entfernt man durch kurzes Auswaschen mit Äthanol.

Papierelektrophorese im pH-Gefälle (II. Teil, Punkt 6). Auf einem Filtrierpapierstreifen Schleicher und Schüll 602 h wurden nach der Markierung der Ausgangsstellung in etwa 4 cm Abstand parallel zu dieser — also normal zur Längsrichtung des Streifens — Striche mit einer Bromphenolblaulösung gezogen. Nach dem Trocknen stellte man den Filtrierpapierstreifen mit der einen Längskante in eine 2 mm tiefe Essigsäure-Pyridinlösung von pH 4^{12} und wartete, bis diese bis etwa 1 cm über die Mitte aufgestiegen war. Dann wurde der Filtrierpapierstreifen herausgenommen und mit der noch trockenen Längskante in ein Essigsäure-Pyridin-Gemisch von pH 5 getaucht. Dieses Gemisch stieg bis zur Front des Gemisches von pH 4 auf und diffundierte in dieses hinein. Der am Anfang steile pH-Sprung zwischen den Gemischen von pH 4 und pH 5 verflachte sich unter der Kontrolle der Indikatorstriche bis zu der pH-Verteilung von Abb. 6. Dann nahm man den Filtrierpapierstreifen heraus, preßte ihn zwischen Filtrierpapier ab und brachte das Untersuchungsmaterial — also eine Lösung der Aminosäuren Asparaginsäure, Glutaminsäure, Alanin, Glycin, Lysin und Arginin, die beiden letzteren als Chlorhydrat — auf die Ausgangsstellung. Hierauf wurde der Streifen in die Elektrophoreseapparatur gelegt und die Aminosäuren bei einem mittleren Spannungsgefälle von 41 V/cm 20 Min. lang wandern gelassen. Nach dem Herausnehmen bestimmte man die pH-Wertverteilung durch Vergleich mit mit Puffern von den entsprechenden pH-Werten getränkten und mit dem Indikator angefärbten Filtrierpapierstreifchen. Nach dem Trocknen wurde in üblicher Weise mit einer 0,2%igen butanolischen Ninhydrinlösung, der 5% Pyridin zugesetzt worden waren, entwickelt.

Über die Systeme: Platin—Zink und Platin—Kadmium.

Von

H. Nowotny, E. Bauer, A. Stempfl und **H. Bittner.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dez. 1951.)

Bezüglich Herstellung und Wärmebehandlung der Legierungen sowie der Untersuchungsmethoden sei auf die früheren Veröffentlichungen verwiesen[1].

Die Paare Pt—Zn bzw. Pt—Cd weisen eine weitgehende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Palladiumsystemen auf[1]. In allen vier Systemen bestehen ausgedehnte α-Bereiche (Pd- bzw. Pt-Mischkristalle), eine ϑ-Phase mit einem homogenen Gebiet von 50 bis 60 At.-% Edelmetall sowie eine bzw. mehrere γ-Phasen (*Hume-Rothery*-γ-Phasen bzw. dazu verwandte Verbindungen). Daneben tritt jeweils eine Phase bei etwa 40 At.-% Pd bzw. Pt auf, die allerdings in den verschiedenen Systemen nicht gleiche Struktur besitzt. In den Kombinationen der beiden Edelmetalle mit Zink gibt es außerdem noch zwischen γ und dem Zink-Mischkristall je eine Phase.

Das System Platin—Zink.

Dieses ist dadurch gekennzeichnet, daß im α-Bereich bei 25 At.-% Zn eine Ordnungsphase Pt_3Zn ($L1_2$-Typ) kristallisiert. Der Verlauf der Gitterkonstanten a_w von Proben (bei 750° C geglüht und abgeschreckt) in diesem Gebiet geht aus Abb. 1 hervor. Mit zunehmendem Zinkgehalt nimmt a_w bis etwa 24 At.-% Zn ab, hierauf spaltet die Gitterkonstante auf (Tetragonalität).

Die Ordnungsstruktur Pt_3Zn folgt aus der Auswertung einer Pulver-

[1] *H. Nowotny, A. Stempfl* und *H. Bittner*, Mh. Chem. 82, 949 (1951). — *H. Nowotny, E. Bauer* und *A. Stempfl*, ibid. 82, 1086 (1951).

aufnahme einer Legierung mit 25 At.-% Zn, deren Gitterkonstante $a_w = 3{,}88_5\ kX \cdot E$ beträgt.

Die Änderung der Gitterkonstanten (Abb. 1), verglichen mit dem aus den Radien berechneten Gang, läßt auf eine merkliche Kontraktion der Zinkatome schließen, wie das häufig beim Zusammentritt eines sehr edlen Partners mit einem unedleren Metall oder einem Metametall vorkommt.

Von 830° C abgeschreckte Legierungen mit 25 At.-% Zn zeigen keine Überstrukturlinien mehr; dagegen weist das Diagramm dieser Probe — bei 750° C geglüht und abgeschreckt — Überstrukturlinien auf. Demnach können wir die Umwandlungstemperatur: Ordnung-Unordnung bei etwa 800° C annehmen. Interessant ist, daß die Linien der Ordnungsstruktur auch im Röntgenogramm einer Probe von 25,0 At.-% Zn, die bei 500° C geglüht und abgeschreckt wurde, nicht auftreten; allerdings beobachtet man einen diffusen (422)-Reflex. Dies hängt vermutlich mit einer Störung des Ordnungsvorganges durch die mit sinkender Temperatur stärker werdende Ausscheidung der ϑ-Phase zusammen. Mikrographisch läßt sich zwischen 24 und 31 At.-% Zn ein heterogenes Gebiet: $\alpha + \vartheta$ feststellen. Aus den Schliffbildern von Legierungen mit 25 At.-% Zn, die teils von 750° C und teils von 500° C abgeschreckt wurden, ist ferner eine beträchtliche Zunahme der Heterogenität bei tiefen Temperaturen zu erkennen; während die bei 750° C geglühte Probe nur schwach heterogen ist, liegt in der bei 500° C getemperten Legierung bereits ein Mengenverhältnis von $\alpha : \vartheta$ wie etwa 3 : 1 vor. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei genügend hoher Temperatur der α-Bereich bis zu wesentlich höheren Zn-Konzentrationen geht, wobei sich dann bei tieferen Temperaturen ϑ als Ordnungsphase ausscheiden könnte. Sowohl die erwähnte Abnahme der Heterogenität mit steigender Temperatur wie auch der starke Abfall des a- bzw. der starke Anstieg des c/a-Wertes im Bereich der ϑ-Phase bei etwa 31 At.-% Zn deuten darauf hin.

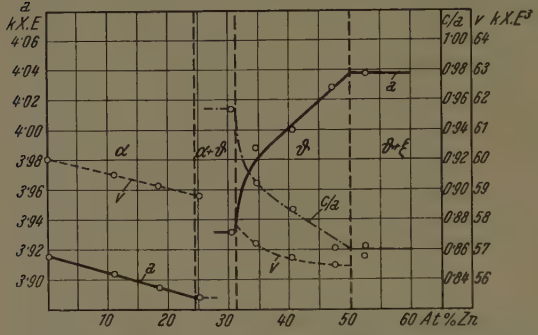


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten a, c/a und des Volumens der El. Zelle im Gebiet von α, $\alpha + \vartheta$ und ϑ im Sytem Pt—Zn.

Im Gebiet der ϑ-Phase streuen die Werte von a und c/a etwas, was aber wegen der bei Platinsystemen häufig beobachteten langsamen Gleichgewichtseinstellung nicht weiter zu verwundern braucht. Die

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von Pt_3Zn (25,0 At.-% Zn, bei 750° C geglüht und abgeschreckt) mit Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
(100)	38,7	39,15	sehr schwach	0,4
(110)	77,4	78,3	sehr schwach	0,5
β (111)	95,0	95,0	mittelstark	—
(111)	116,4	117,4	stark	6,7
β (200)	127,3	127,7	mittelschwach	—
(200)	156,5	156,8	stark	3,8
(210)	194,9	195,7	sehr schwach	0,5
(211)	233,6	234,9	sehr schwach	0,4
β (220)	254,6	255,0	mittelschwach	—
(220)	311,1	313,2	stark	4,1
β (311)	349,7	350,5	mittelstark	—
(221)		352,3		0,25
(300)		352,3		0,07
β (222)	383,3	383,0	schwach	—
(310)	390,1	391,5	sehr schwach	0,25
(311)	430,4	430,6	stark	6,2
(222)	469,5	469,8	mittelstark	2,0
(320)	508,7	508,9	sehr schwach	0,2
(321)	548,8	548,1	sehr schwach	0,5
β (331)	606,5	606,0	mittelschwach	—
(400)	626,9	626,4	mittelschwach	1,6
β (420)	639,5	638,0	mittelschwach	—
(410)	667,7	665,6	sehr schwach	0,25
(322)				0,25
(411)	705,7	704,7	sehr schwach	0,3
(330)				0,15
(331)	744,7	743,9	stark	8,5
β (422)	766,4	765,0	mittelschwach	—
(420)	783,2	783,0	stark	9,8
(421)	822,7	822,2	schwach	1,0
(332)	865,1	861,3	mittelstark	0,6
β (511)		862,0		—
(422)	941,5	939,6	sehr stark	26,6

$$a = 3{,}88_5\, k\, X \cdot E.$$

β-Phase, die sich wie bei den Palladiumsystemen nach der Seite des reinen Metalles hin erstreckt (Abb. 4), ist röntgenographisch in nachstehender Tabelle 2 ausgewertet. Die dafür verwendete Legierung mit 47,2 At.-% Zn (bei 750° C geglüht, abgeschreckt und rekristallisiert) ist mikroskopisch homogen.

Bei der Intensitätsberechnung der Pt-Phasen wurde der Absorptionsfaktor berücksichtigt.

Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich die Homogenitäts-

grenze der ϑ-Phase nach der Seite des Edelmetalles. Bei 400° C ergibt sich die Zn-reiche Grenze der ϑ-Phase zu etwa 47,5 At.-% Zn.

Das an ϑ anschließende Zweiphasengebiet, das nach mikroskopischen wie röntgenographischen Beobachtungen zwischen 50 und 62,5 At.-% Zn liegt, enthält neben ϑ oberhalb 700 bzw. 750° C eine mit ξ bezeichnete Phase und eine ξ_1-Phase unterhalb dieser Temperatur.

Die ξ-Phase ist homogen im Gebiet von 62,5 bis 64,5 At.-% Zn (750° C) und entspricht etwa einer Zusammensetzung $PtZn_{1,7}$. Im Gegensatz zu dem α-Mischkristall und der ϑ-Phase, die in der Farbe dem reinen Platin

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme der ϑ-Phase PtZn (47,2 At.-% Zn, bei 750° C geglüht und abgeschreckt) mit Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \sin^2\Theta$ beob.	$10^3 \sin^2\Theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
β (001)	39,4	39,6	sehr schwach	—
(001)	47,9	48,5	schwach	1,2
β (110)	58,1	59,4	sehr schwach	—
(110)	71,9	72,8	mittelschwach	1,65
β (111)	98,6	99,0	mittelschwach	—
(111)	120,9	121,3	sehr stark	10,6
(200)	145,2	145,6	stark	4,6
β (002)	155,8	158,0	schwach	—
(201)	194,2	194,1	stark	1,6
(002)		194,2		1,6
β (220)	237,3	237,5	sehr schwach	—
(112)	266,0	267,0	mittelschwach	1,0
β (202)	276,1	277,0	mittelschwach	—
(220)	291,1	291,2	mittelstark	2,3
(202)	338,9	339,8	stark	3,9
(221)		339,8		1,0
(310)	363,9	364,0	schwach	0,9
β (222)	396,7	396,0	sehr schwach	—
(311)	412,3	412,5	sehr stark	6,8
(003)	—	436,9	—	0,2
β (400)	476,5	475,0	sehr schwach	—
(222)	484,3	485,4	mittelstark	3,1
(113)	509,6	509,7	mittelstark	3,1
(312)	558,3	558,2	mittelschwach	1,6
β (331)	576,5	574,5	sehr schwach	—
(400)	584,2	582,4	mittelschwach	1,7
(203)		582,6		0,8
β (420)	594,6	594,0	sehr schwach	—
(401)	632,8	631,0	schwach	0,9
(330)	653,7	655,2	sehr schwach	0,5
(331)	702,6	703,8	mittelstark	4,0
(420)	728,6	728,0	mittelstark	4,2
(223)		728,2		1,1

Fortsetzung der Tabelle 2.)

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
β (422)	752,3	752,0	schwach	—
(421)	776,7	776,6	stark	2,7
(402)		776,6		5,0
(004)		776,8		1,3
(313)	802,3	801,0	stark	11,1
β (511)	811,9	811,0	sehr schwach	—
(332)	849,8	849,4	mittelschwach	1,9
(114)		849,6		1,9
β (224)	873,3	871,0	sehr schwach	—
β (333)	888,6	890,0	sehr schwach	—
(422)	923,6	922,2	sehr stark	23,6
(204)		922,4		11,8
(510)	948,2	946,4	mittelschwach	4,2
β (440)		949,0		—

$a = 4{,}02_9$ $\quad c/a = 0{,}860.$
$c = 3{,}46_6$

leichen, hat diese Phase einen gelblichen Farbton. Auch mechanisch nterscheidet sie sich von den oben genannten Phasen. Während der -Mischkristall hart und zäh, die ϑ-Phase sehr hart und spröde ist, weist ie ξ-Phase eine geringe Härte auf und erinnert im mechanischen Verhalten etwas an die γ-Phasen. Solche Legierungen sind daher auch icht zerreibbar.

Die Struktur der ξ-Phase konnte durch die folgende Auswertung iner Pulveraufnahme der Legierung mit 64,7 At.-% Zn weitgehend ufgeklärt werden (Tabelle 3). Das Gitter ist nicht wie das der entprechenden Phasen der Palladiumsysteme kubisch-raumzentriert; die ndizierung gelingt hier mittels einer hexagonalen Elementarzelle mit: $= 4{,}10_3\, k\, X \cdot E$, $\quad c = 2{,}73_9\, k\, X \cdot E$ und $\quad c/a = 0{,}668$. Einige ganz chwache Interferenzen bleiben dabei unberücksichtigt. Allerdings läßt ch das damit deuten, daß die Tieftemperaturmodifikation ξ_1 eine ähnche, aber niedriger symmetrische Struktur besitzt (Aufspaltung der eflexe gegenüber den ξ-Interferenzen). Außerdem ist infolge der Reristallisation der Pulver eine geringe Konzentrationsverschiebung öglich, wodurch dann von einer Nachbarphase derartige Linien aufeten können. Auf Grund der Gefügeuntersuchung ergibt sich eine usammensetzung, die gegenüber $PtZn_2$ etwas nach der platinreichen eite verschoben liegt. Mit einer experimentell ermittelten Dichte von ,27 g/ccm erhält man, die Formel $PtZn_{1.7}$ zugrunde gelegt, ziemlich enau ein Formelgewicht in der Elementarzelle. Mit $PtZn_2$ ergäbe sich reits ein merklicher Unterschied zwischen experimenteller und röntgenoaphischer Dichte. Eine Achsenverdopplung kann ebensowenig die

fraglichen Interferenzen erklären, so daß nach dieser Überlegung der C 32-Typ nahegelegt wird. Mit der Raumgruppe D_{6h}^1 kommen demnach die Punktlagen: 1 Platin in 000 und 2 Zink in $\pm$ (1/3, 2/3, 1/2) in Frage. Merkwürdigerweise ist die Übereinstimmung nur mangelhaft, wenn auch die starken Interferenzen richtig wiedergegeben werden. Etwas besser wird der Vergleich bei Berücksichtigung der Tatsache, daß 0,3 Zn-Atome fehlen, also 1,7 Zn-Atome statistisch mit den entsprechenden Lücken über die zweizählige Punktlage verteilt sind. Aber auch dann ergeben sich bei den Reflexen mit hohen $\sin^2\Theta$-Werten Unstimmigkeiten. Besonders die (h—k mod. 3 und ungeraden l)-Reflexe fallen zu schwach aus. Die beste Übereinstimmung in den Intensitäten läßt sich erreichen, wenn der z-Parameter 0,45 gewählt wird, was in der Raumgruppe D_3^2 möglich ist, und wenn man die 1,7-Atome Zink nicht nur auf die Plätze $\pm$ (1/3, 2/3, 0,45), sondern auch über die Punktlage 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2 und 1/2, 1/2, 1/2 statistisch mit Lücken verteilt, und zwar 2/3 der 1,7-Zn-Atome auf die zweizählige und 1/3 auf die dreizählige Lage. Mit dieser Annahme erhalten wir eine genügende Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung. Man darf nicht außer acht lassen, daß bei der starken Absorption des Platins Regelungs- und Habituseffekte ebenfalls die Intensitäten fälschen können.

Es ist jedoch nicht ganz ausgeschlossen, daß eine größere Zelle (rhomboedrisch) mit mehr freien Parametern vorliegt. In jedem Falle ist aber die Struktur dem C 32-Typ ganz nahe verwandt. Der C 32-Typ weist mitunter Abarten auf, so z. B. in $BiIn_2$, wo alle drei Atome statistisch über die Plätze 000, $\pm$ (1/3, 2/3, 1/2) verteilt sind[2].

Als kürzester Abstand Pt—Pt in der ξ-Phase ergibt sich 2,74 $k\,X\cdot E$, was mit dem Platinradius des Reinmetalles vollkommen übereinstimmt; für Pt—Zn (in 1/3, 2/3, 0,45) erhält man 2,67 $k\,X\cdot E$, für Zn—Zn 2,38 $k\,X\cdot E$; das bedeutet eine merkliche Kontraktion des gegenüber Platin unedlen Zn-Atoms, wobei allerdings den Lückenplätzen Rechnung getragen werden muß[3].

Die bei tiefen Temperaturen beständige ξ_1-Phase dürfte nichts anderes sein als eine etwas weniger symmetrische Modifikation von ξ, da das Röntgenogramm von ξ_1 dem von ξ grundsätzlich ähnlich ist, aber jeweils eine Aufspaltung der Interferenzen zeigt. Einen deutlichen Hinweis auf einen schmalen, aber sicher vorhandenen heterogenen Bereich

---

[2] *E. S. Makarow*, Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. **68**, 509 (1949).

[3] Im *Gmelin*, 1950, Syst.-Nr. 68 (Die Legierungen der Platinmetalle Os, Ir, Pt), Teil A, S. 750, wird für eine Phase $PtZn_2$ der C 1-Typ angegeben. Ein Vergleich mit dem Originalzitat: *U. Dehlinger*, Z. Elektrochem. **46**, 627—634 (1940), zeigt, daß *Dehlinger* nicht $PtZn_2$, sondern $PtIn_2$ untersuchte und daß demnach ein Druckfehler vorliegt.

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme der ξ-Phase $PtZn_{1,7}$ (64,7 At.-% Zn, bei 750° C geglüht und abgeschreckt) mit Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
β (100)	38,4	38,2	mittelschwach	—
(100)	46,5	46,8	mittelstark	29,5
(001)	77,4	78,7	sehr schwach	1,6
β (101)	102,3	102,2	mittel	—
β (110)	113,1	114,2	mittelschwach	—
(101)	125,5	125,5	sehr stark	39,0
(110)	139,7	140,4	stark	20,5
β (200)	151,4	152,5	sehr schwach	—
(200)	187,4	187,2	mittel	5,2
β (201) / (111)	219,7	217,0 / 219,2	mittel	— / 6,4
(201)	266,0	266,0	stark	11,2
(002)	314,3	315,0	mittelschwach	2,6
(210)	328,2	327,6	mittelschwach	3,5
(102)	363,0	361,8	mittelschwach	5,1
β (112)	371,4	371,0	schwach	—
(211)	405,5	406,3	stark	11,9
(300)	420,9	421,2	mittelschwach	3,6
(112)	456,4	455,4	mittelstark	6,0
(301) / (202)	502,6	500,0 / 502,2	mittel	1,6 / 2,2
(220)	560,9	561,6	mittelschwach	4,9
(310)	609,1	608,4	mittelschwach	1,7
(221) / (212)	643,7	640,4 / 642,6	mittel	0,6 / 5,6
(311)	686,7	687,1	mittel	11,0
(003)	—	708,3	—	0,2
(302)	735,5	736,2	mittel	4,8
(400)	748,5	748,8	schwach	1,6
(103)	756,8	755,6	mittelschwach	3,9
(401)	826,7	827,5	mittelschwach	3,1
(113)	847,3	849,2	mittelschwach	2,9
(222)	875,6	876,6	mittelschwach	10,0
(320) / (203)	895,1	889,2 / 896,0	mittel-mittelschwach	2,8 / 7,0
(312)	921,2	923,4	mittel	4,1
(321)	964,9	967,9	mittelstark	24,0
(410)	975,0	982,8	mittelschwach	18,0

wischen ξ und ξ_1 gibt eine Aufnahme der bei 700° C geglühten Probe it 64,7 At.-% Zn, die aus beiden genannten Phasen besteht.

Auf ξ und ξ_1 folgt dann nach höheren Zn-Gehalten zu ein heterogenes eld $\xi + \gamma_1$ bzw. $\xi_1 + \gamma_1$. Die mikroskopischen Befunde der bei 750° C zw. 400° C geglühten Proben stehen mit den Röntgenogrammen voll-

kommen im Einklang. Legierungen mit 69,3 und 73,2 At.-% Zn bestehen aus $PtZn_2$ und γ_1. γ_1 stellt wieder die verwickelter aufgebaute *Hume-Rothery*-γ-Phase dar.

Die Phasen γ und γ_1 sind bei etwa 74 bis 80 At.-% Zn beständig und unterscheiden sich ähnlich wie bei Pd—Zn und Pd—Cd strukturell (nur vielleicht nicht so stark), indem γ als die B-metallreichere Phase wieder einfacher aufgebaut ist. Mikroskopisch lassen sich die beiden Phasen, speziell was das Auftreten von Spannungsrissen betrifft, kaum differenzieren. Nach dem Röntgenogramm scheint das Gitter von γ besser durchgebildet zu sein als jenes von γ_1. Möglicherweise befindet sich in diesem Konzentrationsgebiet noch eine weitere γ-artige Phase.

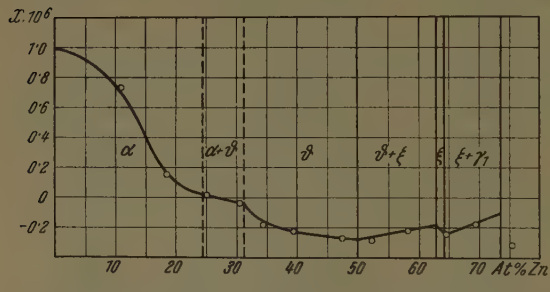


Abb. 2. Ergebnisse der magnetischen Messungen an von 750° C abgeschreckten Pt—Zn-Legierungen.

Nach der Zn-reichen Seite zu besteht ein Zweiphasenfeld $\gamma + \Gamma$, wobei die Γ-Phase etwa einer Zusammensetzung $PtZn_8$ entspricht. Ihr Gitter dürfte wegen des großen Linienreichtums ihres Röntgenogramms sehr kompliziert bzw. niedrig symmetrisch sein, erinnert aber an eine γ-Struktur.

Ein letztes Zweiphasenfeld wird schließlich von Γ und dem Zn-Mischkristall gebildet. In diesem Konzentrationsgebiet wurden thermische Untersuchungen durchgeführt, die die Liquidus- und Soliduslinien festzulegen ermöglichten. Die Temperaturen der beiden peritektischen Reaktionen: $S + \gamma = \Gamma$ und $S + \Gamma =$ Zn—Mk fallen auf Grund der thermoanalytischen Messungen an den Legierungen mit 87,4; 90,8; 93,1 und 96,5 At.-% Zn praktisch mit dem Zn-Schmelzpunkt zusammen. Die Liquiduslinie steigt sehr rasch an und liegt für eine Legierung von 87,4 At.-% Zn bereits bei rund 900° C.

Die magnetischen Messungen bestätigen die in Abb. 4 wiedergegebenen Phasenfelder weitgehend.

Wie zu erwarten, fällt der Paramagnetismus von Platin im Pt-Mischkristall wieder stark; dabei scheint der Ordnungszustand Pt_3Zn eine besondere Rolle zu spielen, weil in diesem Gebiet äußerst geringe paramagnetische $\varkappa$-Werte auftreten (Abb. 2). Wie die übrigen studierten ϑ-Phasen ist auch PtZn diamagnetisch; der niedrigste $\varkappa$-Wert liegt auf der Zn-reichen Seite des homogenen Gebietes. Dies ist noch stärker bei den von 400° C abgeschreckten Proben zu beobachten (Abb. 3). Sowohl ξ wie auch ξ_1 sind etwas schwächer diamagnetisch als ϑ.

Als typisch kann der anomale Diamagnetismus bei γ, γ_1 und Γ angesehen werden. Der Verlauf der Suszeptibilitäten im Gebiete der γ- und γ_1-Phasen ist nicht völlig gesichert, zumal man mikroskopisch keinerlei Anzeichen für ein heterogenes Feld $\gamma + \gamma_1$ findet, was aber des öfteren bei derartig ähnlich aufgebauten Strukturen der Fall ist. Sicher liegt der minimale Wert der Suszeptibilitäten von γ wieder auf der Seite des Metametalles, da die Messungen in den heterogenen Feldern eine gute Extrapolation gestatten.

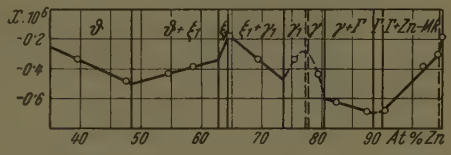


Abb. 3. Ergebnisse der magnetischen Messungen an von 400° C abgeschreckten Pt—Zn-Legierungen.

Auffallend ist der sehr hohe negative χ-Wert der Γ-Phase, der beweist, daß es sich hier um eine komplizierte γ-ähnliche Struktur handelt[4]. Bei 60 At.-% Zn machten wir bei Verwendung von normalem Reinplatin (1000-fein) und reinstem Zink ähnliche Beobachtungen wie bei Pd—Zn, indem wir stark paramagnetische Suszeptibilitäten feststellten, während reinstes Platin auch hier wieder ausschließlich negative χ-Werte lieferte. Eine Legierung mit 62,5 At.-% Zn ergab bei 750° C geglüht und abgeschreckt noch meßbare Suszeptibilitäten von etwa $+ 0{,}2 \cdot 10^{-6}$, dagegen konnte dieselbe Probe bei 400° C wärmebehandelt wegen äußerst

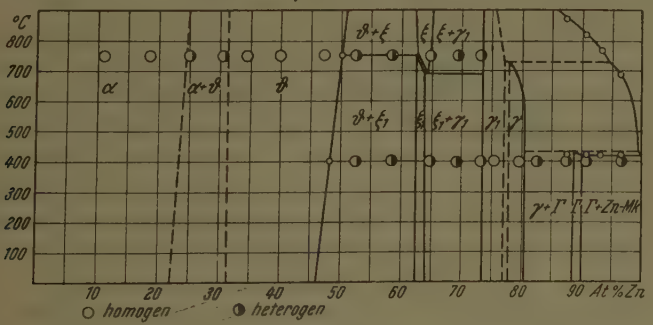


Abb. 4. Das Zustandsdiagramm Pt-Zn.

starken Paramagnetismus nicht mehr gemessen werden. Eine Legierung mit 73,2 At.-% Zn ergibt bei gleichem Ausgangsmaterial bei 400° C geglüht und abgeschreckt wohl einen geringeren diamagnetischen Wert, dieser ist aber mit dem der Reinstprobe durchaus vergleichbar. Das heißt, daß diese Erscheinungen sicher nicht allein mit der reinen Meßmethodik (ferromagnetische Verunreinigungen) zusammenhängen, sondern, wie bereits seinerzeit diskutiert, von den in diesem Konzentrationsgebiet bestehenden Phasen wesentlich beeinflußt werden.

[4] *L. Pauling* und *F. J. Ewing*, Rev. mod. Physics **20**, 112 (1948).

Die Zusammenfassung sämtlicher Meßergebnisse führt auf nachstehendes Zustandsdiagramm (Abb. 4). Diese Darstellung bezieht sich praktisch auf Normaldruck.

Das System Platin—Kadmium.

Ganz ähnlich dem System Platin—Zink sieht das Zustandsdiagramm von Platin—Kadmium aus (Abb. 5). Die hier mitgeteilten Untersuchun-

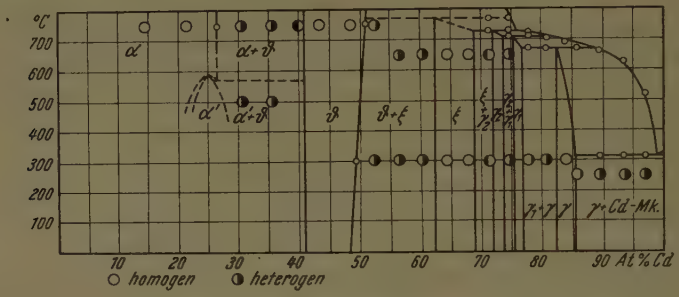


Abb. 5. Das Zustandsdiagramm Pt-Cd.

gen beziehen sich, was die Pt-reiche Seite betrifft, auf den Zustand von Legierungen, die bei 750 bzw. 500° C geglüht wurden, während die Wärmebehandlung auf der Cd-Seite bei 300 bzw. 650° C stattfand.

Der Pt-Mischkristall (α-Phase) reicht auf Grund röntgenographischer Messungen (bei 750° C) bis 26,5 At.-% Cd (Abb. 6), während mikroskopisch eine Legierung mit 26,1 At.-% Cd bereits schwach heterogen ist und geringe Mengen an ϑ erkennen läßt. Die Löslichkeitsgrenze kann demnach bei rund 26,0 At.-% Cd angenommen werden, was mit den hier recht ausführlichen magnetischen Messungen recht gut übereinstimmt (Abb. 8).

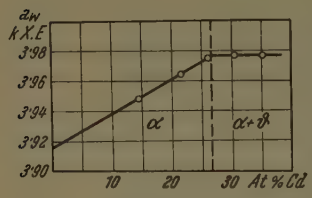


Abb. 6. Verlauf der Gitterkonstante im α-Mischkristallbereich des Systems Pt—Cd.

Die beobachtete Gitteraufweitung deutet auf eine merkliche Kontraktion der Kadmiumatome im Mischkristall, da selbst mit einem Cd-Radius von 1,49 $kX \cdot E$ (als nächste Nachbarn im Cd-Gitter) eine stärkere Dehnung von a_w erfolgen müßte.

Bei tiefen Temperaturen langzeitig geglühte Proben (26 Tage bei 500° C) von 30,5 und 21,5 At.-% Cd ergeben Röntgenogramme, die auf Entmischungs- bzw. Ordnungsvorgänge hinweisen. Man findet in der Legierung mit 30,5 At.-% Cd zwei kubisch-flächenzentrierte Gitter mit $a_w = 3{,}96_9$ bzw. $3{,}91_2$ $kX \cdot E$. Überstrukturlinien, die einer Phase Pt_3Cd entstammen, konnten zwar nicht beobachtet werden, doch sei erwähnt, daß derartige Linien noch wesentlich schwächer als bei Pt_3Zn sein würden

Mikrographisch kann man an der von 500° C abgeschreckten Legierung (26,1 At.-% Cd) eine Abnahme an ϑ gegenüber dem Gefüge bei 750° C feststellen. Bemerkenswert ist, daß das kubisch-flächenzentrierte Gitter mit $a_w = 3{,}91_2\, k\, X \cdot E$ für eine Ausscheidung von fast reinem Platin sprechen würde; dagegen besitzt das andere kfz. Gitter nahezu den gleichen a_w-Wert wie der Mischkristall gleicher Konzentration bei 750° C ($3{,}96_9$ gegenüber $3{,}97_7\, k\, X \cdot E$). Ganz ausgeschlossen ist hier ein Kadmiumverlust, da die Proben auch gewichtsmäßig kontrolliert wurden. Man kann vielmehr — obwohl der Zweiphasenübergang schwer zu deuten ist — eine Kontraktion infolge Ordnung annehmen, wie dies auch bei anderen Platinsystemen beobachtet wurde[5]. Bei kürzeren Wärmebehandlungen kann man eine Zwischenstufe beobachten, die durch das Auftreten von breiten verwaschenen Bändern charakterisiert ist. Ganz ähnliche Erscheinungen trifft man an, wenn noch stärker heterogene Legierungen (35,2 At.-% Cd), bestehend aus $\alpha + \vartheta$ bei 500° C einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Auch dabei beginnen sich derartige Zwischenstufen zu bilden, die zu diffusen Reflexen — welche meist von scharfen Interferenzen der ϑ-Phase begrenzt sind — Anlaß geben. Das Gitter der ϑ-Phase ist nach dieser Behandlung unverändert. Die verwaschenen Linien treten durchwegs bei Winkeln auf, wo die Interferenzen der α-Phase zu liegen kommen.

Tabelle 4. Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen im System Pt—Cd.

At.-% Cd	Primärausscheidung	$S = \gamma +$ + Cd — Mk	$S + \gamma_1 = \gamma$	$S + \gamma_2 = \gamma_1$	$S + \xi = \gamma_2$	$S + \vartheta = \xi$
97,0	520° C	314° C				
94,1	625° C	312° C				
89,6	660° C	310° C				
85,9			670° C			
83,9	690° C					
80,9	705° C		670° C			
77,8	720° C		670° C	710° C		
74,8				710° C	730° C	770° C
71,4					730° C	770° C

Während Legierungen, die bei 650° C wärmebehandelt wurden, im Röntgenogramm noch keinerlei Aufspaltung oder Verwaschung der Linien zeigen, ergeben bei 600° C geglühte Proben bereits Anzeichen dafür. Somit dürfte der Bereich der Entmischung am ehesten zwischen 550 und 600° C liegen.

[5] *A. Schneider* und *U. Esch*, Z. Elektrochem. 49, 72 (1943).

Die ϑ-Phase ($L\,1_0$-Typ), die auf den breiten heterogenen Bereich $\alpha + \vartheta$ folgt, ist wie die isotypen Phasen PdZn(Cd) und PtZn innerhalb weiter Grenzen stabil. Das ϑ-Gebiet liegt auf Grund des Gitterkonstantenverlaufes (vgl. a und c/a in Abb. 7) zwischen 41 und 51 At.-% Cd; Proben mit 43,3 und 48,5 At.-% Cd sind mikroskopisch homogen, solche mit 40,0 und 52,3 At.-% Cd bereits heterogen. Sehr gut verträglich sind diese Befunde mit den Suszeptibilitätsmessungen (Abb. 8).

Interessant ist wieder die Tatsache, wonach im Gebiet von PtCd das Achsenverhältnis c/a gegen die Pt-Seite hin, wie erwartet, gegen 1 geht. Wegen der unvermeidlichen Ungleichgewichte kann es allerdings sein, daß der Wert $c/a = 1$ — wie das auch im heterogenen Feld zum Ausdruck kommt — erst bei Proben, die schon im Zweiphasengebiet liegen, erreicht wird.

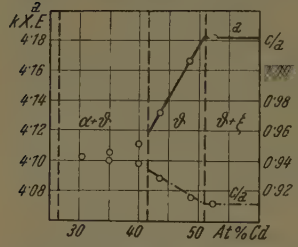


Abb. 7. Verlauf der Gitterkonstanten a sowie c/a im Gebiet der ϑ-Phase.

Die Auswertung des Röntgenogramms einer Legierung der ϑ-Phase mit 48,5 At.-% Cd, die bei 750° C geglüht, abgeschreckt und rekristallisiert wurde, geht aus Tabelle 5 hervor. Die Gitterkonstanten betragen $a = 4{,}16_6\ kX \cdot E$, $c/a = 0{,}914$.

Nach einem heterogenen Feld: $\vartheta + \xi$ findet man einen merklichen homogenen Bereich für ξ ($PtCd_2$). Diese Struktur dürfte jener von $PtZn_2$ ganz nahe verwandt sein, doch ist ihr Röntgenogramm linienreicher, was auf einen komplizierten Aufbau schließen läßt. Ein Unterschied zwischen dem Zustand bei 650 bzw. 300° C geglüht und abgeschreckt konnte in diesem Gebiet nicht beobachtet werden.

Unmittelbar an ξ schließen die γ-ähnlichen Phasen γ_2 sowie γ_1 und zuletzt γ an. Sie unterscheiden sich bereits im Kristallisationsvermögen ziemlich deutlich von ξ, wie auch die Farbe von γ_2 auffallend violett ist, während γ_1 silberweiß erscheint. Merkwürdigerweise sind γ_2 und γ_1 nicht so spröde wie γ bzw. ξ. Die Diagramme von γ_2 und γ_1 sind jenen von γ sehr ähnlich, aber stets linienreicher, entsprechend einer Aufspaltung zahlreicher Interferenzen. Mikroskopisch lassen sich die Gebiete $\xi + \gamma_2$ sowie $\gamma + \gamma_1$ eindeutig erkennen, jedoch recht schlecht $\gamma_1 + \gamma_2$.

Die γ-Phase, die im Gebiet von 82,5 bis 85,5 At.-% Cd homogen ist, besitzt die typische γ-Struktur und die Auswertung einer Legierung mit 83,9 At.-% ergibt Übereinstimmung mit der entsprechenden Pd—Cd-γ-Phase.

Im homogenen Bereich von γ stellt man eine geringe Gitterkonstantenänderung fest: $a_w = 9{,}89_0\ kX \cdot E$ für 85,9 At.-% Cd und $a_w = 9{,}87_7\ kX \cdot E$ für 83,9 At.-% Cd. Mikroskopisch ist eine Legierung mit

80,9 At.-% Cd (300° C) zweiphasig und zeigt $\gamma + \gamma_1$; dagegen ist eine Probe mit 83,9 At.-% Cd im Gefüge homogen, eine solche mit 85,9 At.-% Cd (beide bei 300° C geglüht) schwach heterogen (γ + Cd-Mk). Es muß betont werden, daß diese typischen γ-Phasen nicht, wie in der Literatur beschrieben, der Formel Pt_5Zn_{21} (Cd_{21}) zugerechnet werden können, wie es die übliche V. E. K. verlangt.

Das letzte Zweiphasenfeld im festen Zustand wird von γ und Cd-Mk gebildet. Übereinstimmend mit den Angaben in der Literatur[6] ergab

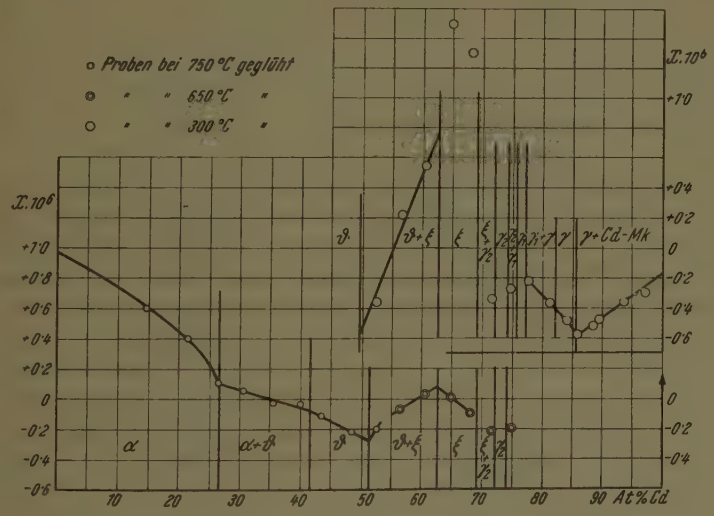


Abb. 8. Ergebnisse der magnetischen Messungen an Pt—Cd-Legierungen.

sich die eutektische Temperatur (312° C) für die Reaktion $S = \gamma$ + Cd-Mk ebenfalls eindeutig unter dem Schmelzpunkt des reinen Kadmiums. Die Reaktionstemperatur: $S + \gamma_1 = \gamma$ und $S + \gamma_2 = \gamma_1$ fanden wir bei 670 bzw. 710° C, eine noch höherliegende Umsetzung (wahrscheinlich: $S + \xi = \gamma_2$) bei etwa 725° C konnten wir bestätigen. Schließlich konnten wir aus den Abkühlungskurven eine weitere Reaktion bei 770° C ableiten, die dem Vorgang: $S + \vartheta = \xi$ entsprechen müßte. Inwieweit die hier erhaltenen Effekte durch den Siedepunkt des Kadmiums beeinflußt werden, wurde noch nicht geprüft.

Für die thermoanalytischen Untersuchungen wurde die Differentialmethode benützt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Die Suszeptibilitätsmessungen in diesem System sind aus Abb. 8 ersichtlich. Mit Ausnahme des Gebietes um 70 At.-% Cd führen diese

[6] *Gmelin*, 1950, Syst.-Nr. 68 (Die Legierungen der Platinmetalle Os, Ir, Pt), Teil A, S. 751.

Tabelle 5. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme der ϑ-Phase PtCd (48,5 At.-% Cd, bei 750° C geglüht und abgeschreckt) mit Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
(001)	40,8	40,7	schwach	0,54
β (110)	55,7	56,8	sehr schwach	—
(110)	68,7	68,1	schwach	0,77
β (111)	89,9	88,6	mittelschwach	—
(111)	109,8	108,8	stark	15,6
(200)	137,3	136,2	mittelstark	6,7
(002)	162,9	162,8	mittelschwach	2,9
(201)	177,3	176,9	schwach	0,7
β (220)	221,9	222,1	schwach	—
(112)	230,6	230,4	schwach	0,55
β (202)	244,0	244,5	mittelschwach	—
(220)	272,2	272,4	mittelschwach	3,4
(202)	299,8	299,0	mittelstark	6,1
β (311)	311,9	311,0	mittelschwach	—
(221)		313,1		0,5
(310)	341,4	340,5	sehr schwach	0,4
β (222)	356,3	355,5	schwach	—
β (113)				
(003)	—	366,3	—	0,09
(311)	382,4	381,2	stark	9,7
(113)	436,5	434,4	mittelstark	4,6
(222)		435,2		4,6
(203)	503,5	502,5	schwach	0,35
(312)		503,3		0,7
β (331)	532,3	533,0	schwach	—
(400)	544,5	544,8	mittelschwach	2,2
β (420)	555,7	555,0	schwach	—
β (313)	576,5	577,0	schwach	—
(401)	585,1	584,5	sehr schwach	0,35
(330)	—	612,9	—	0,17
(223)	—	638,7	—	0,35
β (204)	639,5	641,0	sehr schwach	—
(004)	652,0	651,2	mittelschwach	1,2
(331)		653,6		4,9
(420)	679,2	681,0	mittelschwach	5,2
β (422)	687,3	688,0	sehr schwach	—
(313)	705,8	706,8	stark	11,0
(402)		707,6		5,5
(114)	718,4	719,3	schwach	0,45
(421)		721,7		0,9
β (511)	753,8	755,0	mittelschwach	—
(332)	—	775,7	—	0,5
(204)	786,1	787,4	mittelschwach	7,4
β (333)	797,4	799,0	schwach	—
(422)	842,3	843,8	stark	18,0

(Fortsetzung der Tabelle 4.)

Index	$10^3 \sin^2\Theta$ beob.	$10^3 \sin^2\Theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
(510)	888,0	886,0	schwach	1,0
(511)	923,1	926,0	sehr stark	33,3
(333)	977,4	979,2	sehr stark	33,5

$a = 4{,}16_6 \quad c/a = 0{,}914.$
$c = 3{,}81_0$

zu einer klaren Festlegung der Phasenfelder in Übereinstimmung mit den anderen Befunden.

Zunächst kann man wieder einen allmählichen Abfall im Pt-Mischkristallgebiet beobachten und die ϑ-Phase ist bereits stark diamagnetisch. Legierungen, welche die ξ-Phase enthalten und bei 650° C wärmebehandelt wurden, sind schwach paramagnetisch. Der Paramagnetismus verstärkt sich bei tiefen Temperaturen (300° C) wesentlich. Wir stellten hier den gleichen Effekt fest, wie er bei den anderen untersuchten Edelmetallsystemen auftrat. Die Werte dürften aus dem gleichen Grund, wie bereits seinerzeit erwähnt, etwas zu hoch, also von schwachem Diamagnetismus nach schwachem Paramagnetismus verschoben liegen, da hier keine Reinstmetalle zur Anwendung gelangten. Es bleibt aber nach wie vor höchst auffallend, daß in allen anderen Konzentrationsbereichen ein völlig normales Verhalten besteht. Die anomalen magnetischen Erscheinungen im Gebiete der ξ-Phase machen sich bereits in den $\chi/\frac{1}{H}$ Diagrammen sehr deutlich bemerkbar, indem plötzlich steile Extrapolationsgerade auftreten. Von den schon erörterten Erklärungsmöglichkeiten abgesehen, wäre wohl, wenn auch sehr schwer, denkbar, daß in diesem Konzentrationsgebiet entweder bei höherer Temperatur eine Entmischungstendenz besteht oder daß zumindest die ξ-Phase extrem wenig ferromagnetische Verunreinigungen aufzunehmen imstande ist.

Im Bereich der γ-Phasen findet man wieder einen sogenannten anomalen Diamagnetismus, der für die Cd-reiche Grenze einen Minimalwert: $\chi = -0{,}57 \cdot 10^{-6}$ erreicht. Diese Messungen können gegenüber den früher durchgeführten als zuverlässiger betrachtet werden, da eine größere Zahl von Legierungen zur Verfügung stand.

Im heterogenen Gebiet verlaufen die Suszeptibilitätswerte weitgehend linear.

Zusammenfassung.

Die Systeme Platin—Zink und Platin—Kadmium wurden mit Hilfe mikroskopischer, röntgenographischer, magnetischer und teilweise thermoanalytischer Methoden untersucht und es konnte die grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder im festen Zustand gegeben werden.

Es besteht in jedem System eine starke Löslichkeit von Zink bzw. Kadmium im festen Platin.

Im Paar Pt—Zn konnte eine Ordnungsstruktur Pt_3Zn mit $L\,1_2$-Typ gefunden werden. Die Gitterkonstante beträgt $a_w = 3{,}88_5\,kX \cdot E$. Ein Hinweis für das Bestehen einer analogen Struktur im System Pt—Cd scheint durch die starke Gitterkontraktion gegeben zu sein, während Überstrukturlinien nicht einwandfrei beobachtet werden konnten.

Bezüglich der ϑ-Phase herrschen in beiden Systemen ganz ähnliche Verhältnisse. Der Verlauf von c/a ist anders als in den Pd—Zn(Cd)-Systemen, indem mit zunehmendem Pt-Gehalt dieses Verhältnis gegen 1 geht und damit kontinuierlich an den x-Mk anschließt.

Ferner existiert nahe der Zusammensetzung $PtZn_2$ bzw. $PtCd_2$ ein dem C 32-Typ verwandtes Gitter. Übereinstimmung besteht auch bezüglich der γ-artigen Phasen, wobei die typische *Hume-Rothery*-γ-Phase an der Seite des Metametalles auftritt.

Im System Pt—Zn wurde ferner noch eine Zn-reiche Phase, gemäß einer Zusammensetzung $PtZn_8$, gefunden, die ebenfalls eine Ähnlichkeit mit der γ-Phase aufweist. Die γ-Phasen wurden bestätigt, allerdings zeigt sich, daß die Zusammensetzung keineswegs der Formel Pt_5Zn_{21} (Cd_{21}) entspricht. Diese trifft vielmehr für eine der komplizierter aufgebauten γ-Phasen zu.

Die paramagnetische Suszeptibilität sinkt im Pt-Mk ab; die ϑ-Phasen sind deutlich diamagnetisch. Der anomale Diamagnetismus der γ-Phasen konnte bestätigt werden. Den stärkst ausgeprägten anomalen Diamagnetismus weist die Γ-Phase des Systems Pt—Zn auf, der bis auf $-0{,}68 \cdot 10^{-6}$ absinkt. Ferner wurden die eigenartigen magnetischen Erscheinungen im Gebiet von 60 At.-% Zn(Cd) erörtert.

Neue Vertreter ternärer Verbindungen mit C 1-Struktur.

Von

H. Nowotny und **B. Glatzl.**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 20. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In mehreren Arbeiten[1] wurde über Verbindungen vom Typ ABC (C = P, As, Sb, Bi) mit Flußspatstruktur berichtet. Weitere derartige Phasen konnten nunmehr in den Systemen: Ni-Mg-Sb, Ni-Mg-Bi, Cu-Mn-Sb und Co-Mn-Sb gefunden werden, wozu bemerkt sei, daß noch viele andere analog gebaute ABC-Verbindungen bestehen dürften. Nach der bisher angewendeten Stabilitätsregel für derartige Phasen sollten z. B. ein einwertiger sowie ein zweiwertiger elektropositiver Partner mit einem dreiwertig negativen Element kombiniert werden (Valenzgedächtnis). In engem Zusammenhang mit der abnehmenden Polarität der Partner steht — wie seinerzeit gezeigt wurde — die verschiedenartige Anordnung bzw. die Auffüllung durch Einbau eines weiteren flächenzentrierten Gitters in die C 1-Struktur, wobei unter gleichzeitiger Erhöhung der mittleren K. Z. auf 8 der *Heusler*-Typ entsteht. Im Fall der von *P. Rahlfs*[2] untersuchten Phase im System Ni-Mg-Sb wird z. B. die Zusammensetzung einer ternären Phase zu etwa $Ni_{1.3}Mg_{0.8}Sb$ angegeben, diese aber dort dem *Heusler*-Typ zugeordnet. Das Bestehen dieser Verbindung führt auf eine Verallgemeinerung der obigen Regel bezüglich der Wahl der elektropositiven Partner. Entsprechend der nicht mehr so ausgeprägten Elektrovalenz, wie dies etwa bei LiMgAs der Fall ist, befindet sich bei CuMgSb nicht mehr das negativ polarisierte Sb-Atom (Ion) zwischen einem Cu- und einem Mg-Atom. In ähnlicher Weise dürften auch die Verhältnisse bei CuMgSn liegen, das ebenfalls zum *Heusler*-Typ in der Literatur gerechnet wurde[3]. Neuer-

[1] Vgl. etwa *H. Nowotny* und *B. Glatzl*, Mh. Chem. 82, 720 (1951).

[2] *P. Rahlfs*, Metallwirtsch. 16, 640 (1937).

[3] *F. Laves*, in *J. D-Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker.

dings wird aber für diese Verbindung der C 1-Typ angegeben[4]. Man erkennt auch aus diesem Beispiel die Ausdehnung des Stabilitätsbereiches der C 1-Struktur hinsichtlich der beteiligten Partner. Reicht die metallische Bindung nicht aus, um für eine Phase vom allgemeinen Typ ABC (C = Metametall oder Metalloid) eine mittlere 8er-Koordination aufrechtzuerhalten, so ergeben sich in der nächstfolgend niedrigeren Koordination entweder der aufgefüllte B 8-Typ, der aber bei einem an 1,22 angenäherten Achsenverhältnis c/a bereits wieder zu einer ungefähren K. Z. = 8 führt, der C 1- oder der C 38-Typ. Tatsächlich treten beide in den untersuchten Systemen auf. Der unmittelbare, seinerzeit vermutete Übergang vom C 1-Typ zum *Heusler*-Typ wurde kürzlich im System Ni-Mn-Sb gefunden[5].

Nachstehend teilen wir die Ergebnisse über Untersuchungen an den Phasen NiMgSb, NiMgBi, CuMnSb und CoMnSb mit. Die Verbindungen NiMgSb bzw. NiMgBi sind analog den in den Systemen: Cu-Mg-Sb(Bi) auftretenden ternären Phasen gebaut. Der Austausch von Cu durch Ni ist raumchemisch naheliegend und, da bei CuMgSb und CuMgBi der Valenzcharakter nur mehr formal erfüllt sein kann, bedeutet die Stabilisierung der C 1-Typs in der entsprechenden Ni-Verbindung keine besondere Überraschung. Der Austausch von Mg durch Mn in der Verbindung CuMnSb läßt sich valenzchemisch ohne weiteres verstehen. Ein Abweichen vom allgemeinen Verhalten kann man bei CoMnSb erwarten, da gegenüber CuMgSb beide elektropositiven Elemente durch andere ersetzt sind.

Die Herstellung der Verbindungen erfolgte durch Schmelzen der stöchiometrisch eingewogenen Komponenten in abgeschlossenen Pythagorastiegeln bei etwa 1400° C. Die Röhrchen wurden zwecks Homogenisierung bei der Schmelztemperatur kräftig geschüttelt. Sie kühlten im Ofen langsam ab. Um bessere Röntgenogramme zu erhalten, wurde ein Teil der Proben rekristallisiert. In einigen Systemen wurden ferner Proben hergestellt, die auf dem Schnitt zwischen C und der Zusammensetzung AB lagen.

Die Verbindung NiMgSb. Sie war von blauvioletter Farbe und hatte nur mäßig metallischen Charakter. Eine Pulveraufnahme der Ni-Mg-Sb-Probe liefert das typische Interferenzbild für eine C 1-Struktur. Die Auswertung in nachstehender Tabelle 1 führt auf eine Gitterkonstante von:

$$a_w = 6{,}03_6\, k\, X \cdot E.$$

Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem für „Ni_2MgSb“ gefundenen Wert von 6,05 $k\, X \cdot E$.

[4] Ber. Akad. Wiss. UdSSR. **75**, 205 (1950).

[5] *L. Castellitz*, Mh. Chem. **82**, 1059 (1951). Nach freundlicher Mitteilung wurde der C 1-Typ bei CuMnSb auch von Frau Dr. *Castellitz* gefunden.

Tabelle 1. Auswertung der Pulveraufnahmen von NiMgSb und NiMgBi: Cu-K-Strahlung.

Index	NiMgSb				NiMgBi			
	$\sin^2\Theta$ beob.	$\sin^2\Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.	$\sin^2\Theta$ beob.	$\sin^2\Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(111)	0,049	0,0488	mst	27,0	0,046	0,0469	st	76,5
(200)	0,065	0,0650	ms	6,8	0,063	0,0625	m	31,4
(220)	0,130	0,1301	st	33,6	0,125	0,1250	st	69,5
(311)	0,178	0,1789	mst	11,8	0,172	0,1719	mst	36,8
(222)	0,195	0,1951	s	2,0	0,188	0,1876	s	8,6
(400)	0,260	0,2602	ms	5,3	0,250	0,2501	s	11,3
(331)	0,309	0,3090	ms	4,5	0,297	0,2970	s	14,9
(420)	0,325	0,3252	ms	2,3	0,312	0,3126	s	10,9
(422)	0,390	0,3903	mst	10,3	0,376	0,3751	ms	23,2
(511, 333)	0,439	0,4390	ms	3,5	0,422	0,4220	s	11,6
(440)	0,520	0,5210	ms	3,4	0,500	0,5002	s	7,8
(531)	0,569	0,5691	ms	4,1	0,547	0,5471	ms	12,7
(600, 442)	0,585	0,5851	s	1,1	0,563	0,5627	ms	6,2
(620)	0,649	0,6504	m	6,2	0,626	0,6252	ms	13,3
(533)	0,698	0,6992	ss	2,1	0,672	0,6721	s	6,2
(622)	0,716	0,7155	—	1,0	0,688	0,6877	s	4,9
(444)	0,781	0,7805	s	2,3	0,752	0,7502	s	4,7
(711, 551)	0,828	0,8293	ms	5,0	0,798	0,7972	m	12,2
(640)	0,845	0,8458	s	1,3	0,812	0,8128	s	3,4
(642)	0,910	0,9106	mst	19,7	0,875	0,8753	mst	38,8
(731, 553)	0,959	0,9590	m	10,2	0,922	0,9222	mst	25,6

Zu der Auswertung ist zu bemerken, daß neben der Flußspatphase noch eine NiSb-reiche Phase mit B 8-Struktur in ganz geringer Menge vorhanden war. Dies deutet darauf hin, daß die C 1-Verbindung keinesfalls weniger als 33,3 At.-% Mg enthält. Im übrigen ergibt sich aus den Intensitätsberechnungen für einerseits verschiedene Anordnungen im C 1-Typ (Sb in 000, zyklisch vertauschbar und Mg in 000, zyklisch vertauschbar) sowie für den *Heusler*-Typ andrerseits überhaupt keine Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten. Vollkommen wird dagegen der Gang der Intensitäten wiedergegeben, wenn man wie bei CuMgSb die Ni-Atome in 000, zyklisch vertauschbar, Mg in 1/4, 1/4, 1/4, zyklisch vertauschbar und Sb in 3/4, 3/4, 3/4, zyklisch vertauschbar setzt.

Die Verbindung NiMgBi. Legierungen im System Ni-Mg-Bi waren bei der Zusammensetzung ABC weitgehend einheitlich und das Debyeogramm weist, von einigen Bi-Linien abgesehen, wieder die typischen C 1-Interferenzen auf.

Die Gitterkonstante beträgt hier:

$$a_w = 6{,}15_4\, kX \cdot E.$$

Die Auswertung ist ebenfalls aus Tabelle 1 zu entnehmen und man erhält dabei bezüglich der Intensitäten eine sehr gute Übereinstimmung mit der Beobachtung, wenn man eine Verteilung analog CuMgBi annimmt, also mit Ni in 000, zyklisch vertauschbar, Mg in 1/4, 1/4, 1/4, zyklisch vertauschbar und Bi in 3/4, 3/4, 3/4, zyklisch vertauschbar. Bei diesen angeführten Vertretern Cu(Ni)MgSb(Bi) herrscht offenbar das geometrische Bauprinzip (kleines Atom zwischen den zwei größeren) vor; dies beweist aber die bereits recht geringe Polarität[6]. Was die anderen Anordnungen betrifft, so gilt das gleiche wie bei NiMgSb.

Die Verbindung CuMnSb. Das Gefüge einer Probe gemäß der Zusammensetzung ABC im System Cu-Mn-Sb zeigt fast völlige Homogenität. Man sieht neben der graublauen Grundmasse nur in geringsten Mengen eine orangefarbene, stark Cu-haltige Kristallart. Die Pulveraufnahme zeigt eindeutig den C 1-Typ mit[5]:

$$a_w = 6{,}05_4\, k\, X \cdot E.$$

Ihre Auswertung erfolgt in Tabelle 2 und führt auf folgende Verteilung: Cu in 000, zyklisch vertauschbar, Mn in 1/4, 1/4, 1/4, zyklisch vertauschbar, Sb in 3/4, 3/4, 3/4, zyklisch vertauschbar, wozu zu bemerken ist, daß man zwischen dieser Anordnung und einer solchen, bei welcher die Cu- und Mn-Atome vertauscht sind, nicht unterscheiden kann. Die erstgenannte Verteilung verdient den Vorzug, weil man bei einer möglichen Auffüllung des vierten flächenzentrierten Gitters durch Kupfer zwangsläufig zum *Heusler*-Typ gelangt. Diese bezüglich der mehr elektropositiven bzw. elektronegativen Partner unsymmetrische Anordnung ist — wie man heute erkennt — eine Voraussetzung für die mögliche Auffüllung des C 1-Typs zum *Heusler*-Gitter.

Die Verbindung CoMnSb. Ihr Röntgenogramm zeigt lediglich Interferenzen, die sich mit einer kfz. Zelle und einer Gitterkonstante von

$$a_w = 5{,}88_8\, k\, X \cdot E$$

indizieren lassen. Dieser Wert ist merkwürdigerweise noch kleiner als die Gitterkonstante von NiMnSb, obwohl das Co-Atom einen etwas größeren Radius als das Ni-Atom besitzt. Man kann aber dieses Verhalten durch einen verschiedenen Auffüllungsgrad erklären.

Eigenartig ist das Ergebnis der Intensitätsberechnungen. Eine befriedigende Übereinstimmung mit der beobachteten Intensitätsfolge wurde nur unter der Annahme erreicht, daß Co in 000, zyklisch vertauschbar, sitzt, während die Plätze 1/4, 1/4, 1/4, zyklisch vertauschbar, und 3/4, 3/4, 3/4, zyklisch vertauschbar, statistisch von Mn- und Sb-Atomen besetzt sind (Tabelle 2). Allerdings ist die Möglichkeit: Mn in 000, zyklisch vertauschbar, bzw. Co und Sb über die anderen Plätze

[6] *H. Nowotny* und *W. Sibert*, Z. Metallkunde **33**, 391 (1941).

Tabelle 2. Auswertung der Pulveraufnahmen von CuMnSb und CoMnSb: Cu-K-Strahlung.

Index	CuMnSb				CoMnSb			
	$\sin^2\Theta$ beob.	$\sin^2\Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.	$\sin^2\Theta$ beob.	$\sin^2\Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(111)	0,048	0,0484	m	18,0	0,050	0,0512	s	7,4
(200)	0,064	0,0646	m	13,0	0,068	0,0683	m	14,0
(220)	0,129	0,1292	st	41,5	0,137	0,1367	st	38,0
(311)	0,178	0,1776	m	8,5	0,188	0,1878	s	2,8
(222)	0,194	0,1938	s	4,2	0,205	0,2049	s	3,4
(400)	0,259	0,2584	ms	7,0	0,273	0,2732	ms	6,1
(331)	0,307	0,3068	s	3,2	0,325	0,3244	s	1,1
(420)	0,323	0,3228	s	4,0	0,342	0,3415	ms	3,9
(422)	0,388	0,3875	mst	13,5	0,410	0,4097	m	12,2
511, 333)	0,436	0,4360	s	2,5	0,461	0,4610	ss	0,9
(440)	0,517	0,5167	s	4,7	0,547	0,5463	ms	4,2
(531)	0,565	0,5650	s	2,7	0,597	0,5976	ss	0,9
600, 442)	0,581	0,5812	ss	2,3	0,615	0,6147	s	2,5
(620)	0,647	0,6457	m	8,3	0,682	0,6829	ms	8,0
(533)	0,694	0,6943	sss	1,3	0,735	0,7341	sss	0,4
(622)	0,711	0,7105	ss	2,0	0,751	0,7512	ss	2,2
(444)	0,775	0,7750	s	3,0	0,820	0,8195	ss	3,1
711, 551)	0,823	0,8235	s	3,2	0,870	0,8707	sss	1,3
(640)	0,838	0,8395	ss	2,4	0,887	0,8878	ss	3,2
(642)	0,903	0,9042	st	26,3	0,956	0,9561	mst	35,2
731, 553)	0,953	0,9527	ms	8,9				

atistisch verteilt, hievon nicht unterscheidbar. Dagegen lassen sich le übrigen Kombinationen ausschließen, ebenso der mögliche *Heusler*-yp.

Diese statistische Verteilung des quasi-elektropositiven Partners it dem mehr elektronegativen Element liefert einen weiteren Hinweis f die immer stärkere Aufhebung der Polarität in solchen Gittern.

Wahrscheinlich bestehen solche ternäre C 1-Typen auch in den ystemen Cu-Mn-Bi, Cu-Cr-Sb.

Zusammenfassung.

NiMgSb, NiMgBi, CuMnSb und CoMnSb kristallisieren im C 1-Typ. e Gitterkonstanten sind: $a_w = 6{,}036$; 6,154; 6,054 und $5{,}88_8\, kX \cdot E$. Die Verteilung bei den ersten drei Verbindungen entspricht jener i CuMgSb. Bei CoMnSb tauschen Mn und Sb statistisch aus.

Synthese des Tetrahydro-desoxy-cytisins.

Von

F. Galinovsky, O. Vogl und W. Moroz.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 11. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Die Ermittlung der Konstitution des Cytisins, das im Goldregen und einer Reihe anderer Cytisus- sowie Sophora-Arten aufgefunden wurde, bereitete ziemliche Schwierigkeiten. Da sich bei einigen mit dem Alkaloid durchgeführten Reaktionen Chinolinderivate gebildet hatten, zog man zuerst Strukturformeln in Betracht, die als Grundgerüst den Chinolinring enthielten. Nachdem schon *Ing*[1] auf die Möglichkeit von Umlagerungen bei diesen Reaktionen hingewiesen hatte, gelang es *Späth* und *Galinovsky*[2–4], durch Beibringung neuer experimenteller Tatsachen in der Frage der Konstitution des Cytisins entscheidende Fortschritte zu erzielen. Sie konnten den *Hofmann*schen Abbau des Alkaloids selbst, der bis dahin bei der ersten Stufe immer zu einem dimeren Produkt geführt hatte, so durchführen, daß die Dimerisierung vermieden wurde[2]. Schließlich wurde dabei nach Eliminierung des sekundären Stickstoffs des Cytisins (I) das Tetrahydro-hemi-cytisylen erhalten, dem auf Grund weiterer Abbauergebnisse, die später auch eine synthetische Bestätigung fanden[3], die Formel III zukommt. Durch dieses Resultat konnten die möglichen Cytisinformeln auf fünf eingeschränkt werden.

Durch einen weiteren *Hofmann*schen Abbau, der vom Tetrahydro-desoxy-cytisin (IV) bzw. dem N-Acetylderivat dieser Verbindung ausging, konnte das bicyclisch gebundene N-Atom eliminiert werden, wobei das 3-Methyl-5-n-amyl-piperidin (V) erhalten wurde[4]. Nach diesem Ergebnis kamen für das Cytisin von den fünf zuerst für möglich erachteten

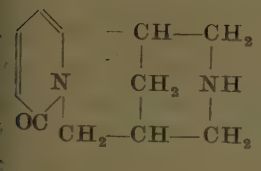
---

[1] *H. R. Ing*, J. chem. Soc. London **1931**, 2195.

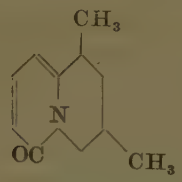
[2] *E. Späth* und *F. Galinovsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1526 (1932).

[3] *E. Späth* und *F. Galinovsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 761 (1936); **71** 721 (1938).

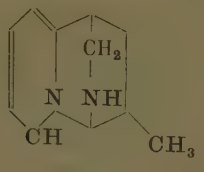
[4] *E. Späth* und *F. Galinovsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1338 (1933).



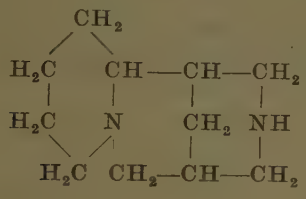
I



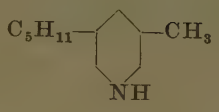
III



II



IV



V

ormeln nur mehr die Strukturformeln I und II in Betracht. Gegen ie Formel II sprach der Umstand, daß das Cytisin, wie *Späth* und *alinovsky*[4] feststellten, bei der Oxydation keine Methylbernsteinsäure bt und für die Formel I der Befund von *Ing*[5], daß bei der Oxydation es Methylcytisins zwei strukturisomere Lactame entstehen. Weiters rscheint die Formel I auch beim Vergleich mit der Struktur des nagyrins, das öfters neben Cytisin in Papilionaceen aufgefunden wurde, nd der des Sparteins weit wahrscheinlicher, weil die Formeln der beiden tzteren Alkaloide aus dem Cytisingerüst gemäß Formel I durch Anliederung eines Piperidinringes entstanden gedacht werden können, as bei Formel II nicht möglich ist.

Wenngleich also die Struktur I für das Cytisin als durchaus gesichert schien, war doch eine synthetische Bestätigung entweder durch Synthese s Cytisins selbst oder eines Derivates, das noch das vollständige C—N-erüst des Alkaloids enthält, wünschenswert. Als solches Derivat kam s schon erwähnte Tetrahydro-desoxy-cytisin in Frage, das von *Freund*[6] erst durch elektrolytische Reduktion, dann von *Galinovsky* und *Stern*[7] rch Hydrierung des Cytisins (I) mit PtO_2 als Katalysator erhalten wurde.

Es gelang nun, die Synthese des Tetrahydro-desoxy-cytisins in gender Weise durchzuführen:

Als Ausgangsmaterial diente das 1,3-Dicarbäthoxy-4-chinolizon[8] (VI), s nach *Boekelheide* und *Lodge*[9] durch Kondensation von α-Pyridylessigter mit Äthoxymethylenmalonester bei 180° dargestellt werden kann.

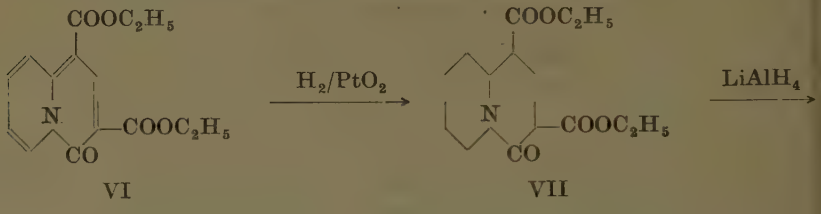
[5] *H. R. Ing*, J. chem. Soc. London **1933**, 504.

[6] *M. Freund* und *P. Horkheimer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 814 (1906).

[7] *F. Galinovsky* und *E. Stern*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 132 (1944).

[8] Die Verbindung kann auch als 1,3-Dicarbäthoxy-4-keto-pyridocolin er 5,7-Dicarbäthoxy-8-oxo-ps-chinolizin-(8) bezeichnet werden; wir wollen dieser Arbeit aus Gründen der Zweckmäßigkeit obige Bezeichnung und

Die kristallisierte gelbe Verbindung wurde mit PtO_2 nach *Adams* in Alkohol-Dioxan katalytisch hydriert, wobei die aufgenommene Menge Wasserstoff einer Absättigung von vier Doppelbindungen entsprach. Das farblose Hydrierungsprodukt VII kristallisierte beim Stehenlassen zum Teil, durch Umlösen aus Äther gelang es dann, eine einheitliche Verbindung vom Schmp. 80° zu erhalten. Daß die hydrierte Verbindung nur teilweise kristallisiert, ist damit zu erklären, daß sie infolge des Vorliegens von 3 asymmetrischen C-Atomen ein bei der Hydrierung entstandenes Racematgemisch vorstellt. Die kristallisierte Verbindung vom Schmp. 80° ist eines der möglichen Racemate.



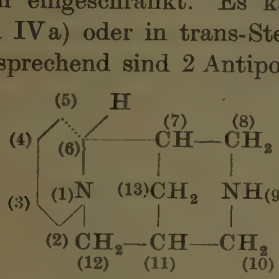
Für die nächste Stufe der Synthese wurde nicht die kristallisierte Verbindung VII verwendet, sondern das rohe Hydrierungsprodukt. Es wurde mit überschüssigem $LiAlH_4$ in Äther umgesetzt, wobei die beiden Carbäthoxygruppen zu den primären Alkoholgruppen und die Carbonyl zur Methylengruppe reduziert wurden. Der entstandene Dialkohol VIII stellt ein farbloses, viskoses, nicht sehr beständiges Öl dar, das ebenfalls als ein Gemisch von Racematen anzusehen ist. Die Verbindung wurde sofort mit konz. Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr durch Erhitzen auf 100° zum Dibromid IX umgesetzt. Das Dibromid ließ sich durch Destillation im Hochvak. reinigen und gab dann bei der Analyse richtige Bromwerte. Die Bromverbindung IX wurde nun im Bombenrohr im siedenden Wasserbad mit absolut. alkohol. Ammoniak erhitzt und da durch, wie sich zeigte, unter Eliminierung des Broms als HBr der an gestrebte Ringschluß zum Piperidinring gemäß Formel IV erzielt. Nach entsprechender Aufarbeitung ließ sich aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf eine Base übertreiben, die nach den Eigenschaften

Bezifferung des Ringsystems, wie sie *Boekelheide* und *Lodge*[9] verwendet beibehalten.

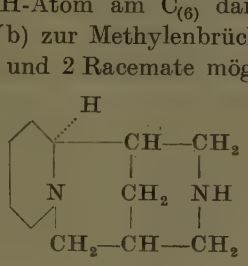
[9] *V. Boekelheide* und *J. P. Lodge* jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 3681 (1951

em Geruch und dem Siedepunkt Tetrahydro-desoxy-cytisin (IV) vor-ellen konnte.

Es war zu erwarten, daß die synthetische Verbindung IV das Gemisch veier Racemate darstellte. Sie enthält wohl 3 asymmetrische C-Atome, a aber die Methylenbrücke zwischen $C_{(7)}$ und $C_{(11)}$[10] wie in ähnlichen ällen nur in cis-Stellung angeordnet sein kann, wird die Zahl der Stereo-omeren eingeschränkt. Es kann das H-Atom am $C_{(6)}$ dann in cis-Formel IVa) oder in trans-Stellung (IVb) zur Methylenbrücke stehen, ementsprechend sind 2 Antipodenpaare und 2 Racemate möglich.



IV a



IV b

Die Trennung der Racemate von IV gelang ausgezeichnet über die ipikrate. Das zuerst ölig ausfallende Dipikrat kristallisierte nach einiger eit völlig durch und konnte durch Umlösen rein erhalten werden. Die raus wieder in Freiheit gesetzte Base ließ sich mit D-Weinsäure spalten. as ausfallende D-Tartrat kristallisierte, konnte durch Umlösen rein halten werden und war dann nach Drehung und Schmp. identisch it dem D-Tartrat des aus dem Cytisin hergestellten Tetrahydro-desoxy-tisins. Die aus dem synthetischen D-Tartrat gewonnene Base erwies ch nach allen Eigenschaften, der Drehung ($[\alpha]_D = +26{,}0°$), dem hmp. und Mischschmp. des Dipikrats (232°), Dipikrolonats (240°) nd der Acetylverbindung (70 bis 71°) identisch mit Tetra-hydro-desoxy-tisin.

Diese Synthese stellt die erste Synthese des dem Cytisin eigenen cyclischen Ringsystems vor und erbringt auch den endgültigen Beweis r die Richtigkeit der Strukturformel I des Cytisins.

Experimenteller Teil.

1,3-Dicarbäthoxy-4-chinolizon (VI). Das Kondensationsprodukt VI wurde s α-Pyridylessigester[11] und Äthoxymethylenmalonester[12] in der von *Boekel-*

[10] Die Bezifferung des Ringsystems (siehe Formel IVa) erfolgt hier in nlicher Weise wie beim Spartein nach *Couch* [J. Amer. chem. Soc. **58**, 8 (1936)].

[11] *W. Gruber* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **81**, 473 (1950). — *R. B. Wood-rd* und *E. C. Kornfeld*, Org. Syntheses **29**, 44 (1949).

[12] *L. Claisen* und *E. Haase*, Liebigs Ann. Chem. **297**, 75 (1897). — *W. E. rham* und *L. J. Reed*, Org. Syntheses **28**, 60 (1948).

heide und *Lodge*[9] beschriebenen Weise hergestellt. Wir erhielten die gelb gefärbte Verbindung in zirka 60%iger Ausbeute; sie zeigte nach 2maligem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 132 bis 133°. Aus den Mutterlaugen konnte durch chromatographische Reinigung an Al_2O_3 (Lösungsmittel Chloroform) noch eine geringe Menge des Kondensationsproduktes erhalten werden. Die Destillation der Verbindung im Ölvakuum, in dem sie bei 220 (Luftbad, Kugelrohr) übergeht, eignet sich nicht gut zur Reinigung größerer Mengen.

Katalytische Hydrierung von 1,3-Dicarbäthoxy-4-chinolizon (VI). 0,93 g PtO_2 in 30 ml absol. Alkohol wurden aushydriert und die Lösung von 5,00 g VI in 35 ml Dioxan und 180 ml Alkohol zugegeben. In 22 Stdn. war die Hydrierung beendet und die Substanz hatte die für 4 Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Die ursprünglich gelbe, bläulich fluoreszierende Lösung war völlig farblos geworden. Der H_2-Verbrauch betrug 1775 ml (20°, 750 Torr), während sich für 4 Doppelbindungen 1688 ml H berechnen. Nach dem Abfiltrieren vom Pt wurde die Lösung im Vak. eingedampft. Es hinterblieb ein schwach gefärbtes, sehr viskoses Öl, welches im Laufe von einigen Tagen zu kristallisieren begann. Dieses mit Kristallen durchsetzte Öl wurde mit Äther und Petroläther angerieben und abgesaugt. Schmp. 65 bis 68°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus absol. Äther schmolz das Hydrierungsprodukt bei 80 bis 81°. Es ging im Ölvakuum bei 175 bis 185° (Luftbad) als farbloses, sehr viskoses Öl über.

$C_{15}H_{23}O_5N$. Ber. C 60,57, H 7,80. Gef. C 60,66, H 7,74.

Reduktion des 1,3-Dicarbäthoxy-4-chinolizidons (VII) mit $LiAlH_4$. Eine Lösung von 10,04 g des rohen Hydrierungsproduktes in 250 ml absol. Äther wurde zu einer Lösung von 5 g $LiAlH_4$ in 200 ml absol. Äther unter guter Kühlung und dauerndem Schütteln zugetropft; die Reaktionsflüssigkeit nahm dabei eine gelblichgrüne Färbung an. Hierauf wurde noch 3 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reduktion wurde unter guter Kühlung 50 ml Alkohol und hernach 20 ml Wasser vorsichtig zugesetzt, wobei die Lösung wieder farblos wurde. Zur Trennung von den Al-Hydroxyd wurde abfiltriert und der Hydroxydniederschlag 7mal mit je 70 bis 100 ml Alkohol ausgekocht. Die vereinigten alkohol. Lösungen wurden eingedampft und zur Abtrennung der organischen Basen von den nicht basischen und anorganischen Bestandteilen in soviel HCl (1 : 1) gelöst, daß die Lösung gegen Kongopapier deutlich sauer reagierte. Nun wurde erschöpfend mit Äther extrahiert (0,20 g Rückstand). Die wäßr. Lösung wurde stark alkalisch gemacht und weiter erschöpfend mit Äther ausgezogen. Der so erhaltene Dialkohol wog 6,2 g (92% d. Th.). Er destillierte bei 160 bis 175°/0,1 Torr (Luftbad) als völlig farbloses, fast unbewegliches Öl; die Verbindung ist in Methyl- und Äthylalkohol gut löslich, schwerer löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{11}H_{21}O_2N$. Ber. C 66,27, H 10,62. Gef. C 66,22, H 10,37.

Der vorliegende Dialkohol gab außer einem Goldsalz vom Schmp. 158 bis 159° (ohne Umlösen) keine charakteristischen Salze.

Umsetzung des Dialkohols VII zum Dibromid VIII. 4,7 g 1,3-Dioxymethylchinolizidin wurden im Einschlußrohr mit 100 ml bei 0° gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure im siedenden Wasserbad 10 Stdn. erhitzt. Der Rohrinhalt wurde hernach im Vak. eingedampft und der Rückstand über KOH im Exsikkator von überschüssiger Bromwasserstoffsäure befreit. Das

o erhaltene, ölige Dibromid-hydrobromid wurde zur Umsetzung mit Ammoniak leich weiter verarbeitet, ohne das freie Dibromid zu isolieren.

Zur Charakterisierung des Dibromids wurde aus 0,5 g Dialkohol mit 5 ml gesättigter wäßr. HBr, wie vorhin beschrieben, das Dibromid-hydrobromid hergestellt, mit Alkohol aufgenommen, Wasser zugesetzt und der Alkohol im Vak. vertrieben. Die wäßr. Lösung wurde mit Äther überschichtet, icarbonatalkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Das so rhaltene Dibromid destillierte bei 145 bis 150°/0,1 Torr (Luftbad) als farbses, gut bewegliches Öl. Es verharzt ziemlich rasch beim Stehenlassen ei Zimmertemp., schneller beim Erhitzen.

$C_{11}H_{19}NBr$. Ber. Br 49,18. Gef. Br 49,07.

Umsetzung des Dibromids IX mit alkohol. Ammoniak. Das vorhin erltene Dibromid-hydrobromid wurde in 100 ml absol. Alkohol aufgenommen nd im Bombenrohr bis zur Sättigung bei 0° trockenes NH_3 eingeleitet. as Rohr wurde zugeschmolzen und 4 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. er Rohrinhalt wurde sodann in einen Kolben gespült und unter verindertem Druck weitgehend eingeengt, zum Schluß mit HCl angesäuert nd völlig eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, it KOH stark alkalisch gemacht und solange Wasserdampf durchgeleitet, is das Destillat Lackmus nicht mehr bläute (400 ml). Das Wasserdampfestillat, das basischen Geruch aufwies, wurde mit HCl angesäuert und zur rockene eingedampft. Es blieb das Hydrochlorid, welches noch etwas mmonchlorid enthielt, als farblose Kristallmasse zurück. Es wurde in asser aufgenommen, alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. er Ätherrückstand wurde nun 2mal im Wasserstrahlvak. destilliert. Bei 25 bis 135°/12 Torr ging ein schwach gefärbtes, leicht bewegliches Öl über, elches ein Gemisch von 2 Racematen der Formel IV vorstellt. Die Ausbeute etrug 1,60 g, das sind 38% d. Th., ber. auf eingesetzten Dialkohol (VII).

Trennung der Racemate über die Dipikrate. 1,56 g Racematgemisch wurden 100 ml Alkohol gelöst und in der Hitze mit der Lösung von 4,00 g Pikrinure in 100 ml Alkohol versetzt. Das Dipikrat fiel sogleich ölig aus, begann eim Aufkochen zu kristallisieren und kristallisierte bei weiterem Kochen urch. Kleine Mengen dieses Dipikrats konnten durch Umlösen aus Alkohol-asser völlig gereinigt werden, größere Mengen wurden durch Auskochen it Alkohol weitgehend rein erhalten. Schmp. aus Alkohol-Wasser: 227 is 229° (u. Zers.)*.

Das Dipikrat des racem. Tetrahydro-desoxy-cytisins (THDC) gab mit em Dipikrat des aus Cytisin hergestellten THDC (Schmp. 231 bis 232°) ne Depression des Schmp.

$C_{11}H_{20}N_2 \cdot 2\,C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 43,24, H 4,11.
Gef. C 43,43, 43,42, H 4,19, 4,30.

Spaltung des racem. THDC (IV). 2,6 g Dipikrat des racem. THDC wurden it der ber. Menge 2 n HCl zersetzt und die Pikrinsäure mit Äther extrahiert, dann alkalisch gemacht und das racem. THDC mit Äther ausgezogen. Es wog ach 2maliger Destillation 0,633 g. Die Base wurde in Methanol gelöst und it einer methanol. Lösung von 0,530 g D-Weinsäure versetzt, so daß das Endolumen 10 ml betrug. Nach mehrstündigem Stehen der Lösung, die man

* Die angegebenen Schmp. wurden im Vak.-Röhrchen bestimmt und nd korrigiert.

am besten mit dem D-Tartrat des natürl. THDC animpft, war das D-Tartra der (+)-Form des THDC auskristallisiert. Aus den Mutterlaugen konnt durch Eindunstenlassen noch eine kleinere Menge erhalten werden. Es wa nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol rein und zeigte einen Zersp von 223 bis 225°. Ausbeute 180 mg. Schmp. des natürl. THDC-D-Tartrats 224 bis 225° (u. Zers.). Mischschmp. 223 bis 225° (u. Zers.).

$C_{11}H_{20}N_2 \cdot C_4H_6O_6$. Ber. N 8,48. Gef. N 8,86.

Drehung: $[\alpha]_D^{15} = + 37{,}9°$ ($\alpha_D^{15} = + 1{,}07°$, $l = 0{,}5$ dm, $c = 5{,}65$ in Wasser) Vergleichsdrehung des D-Tartrats des natürl. THDC: $[\alpha]_D^{15} = + 37{,}4°$ ($\alpha_D^{15} = + 1{,}09°$, $l = 0{,}5$ dm, $c = 5{,}84$ in Wasser).

Synthetisches (+)-THDC. 180 mg D-Tartrat wurden in 5 ml Wasse gelöst, mit 3 ml 30%iger NaOH alkalisch gemacht und 3mal mit Äthe ausgeschüttelt. Nach der Destillation wog die so erhaltene Base 94 mg

Drehung: $[\alpha]_D^{15} = + 26{,}0°$ ($\alpha_D^{15} = + 0{,}97°$, $l = 0{,}5$ dm, $c = 7{,}47$ i absol. Alkohol). Vergleichsdrehung des natürl. THDC: $[\alpha]_D^{15} = 25{,}8°$ ($\alpha_D^{15} = + 0{,}90°$, $l = 0{,}5$ dm, $c = 6{,}97$ in absol. Alkohol).

Eine kleine Menge der Base wurde in das Dipikrat übergeführt. Schmp (aus Alkohol-Wasser): 230 bis 232° (u. Zers.). Keine Depression des Schmp mit dem bei 231 bis 232° schmelzenden Dipikrat des aus Cytisin hergestellte THDC.

Aus 15 mg der Base wurde noch das Dipikrolonat in Alkohol hergestellt Aus Alkohol-Wasser: Schmp. 239 bis 240° (u. Zers.); keine Depression mi dem Dipikrolonat des THDC vom gleichen Schmp.

$C_{11}H_{20}N_2 \cdot 2\,C_{10}H_7O_3N_4$. Ber. N 19,83. Gef. N 19,84.

Das N-Acetylprodukt des synthetischen THDC wurde durch mehrstündige Stehenlassen mit Essigsäureanhydrid und Zersetzen der Lösung mit Wasse und Lauge erhalten. Nun wurde mit Chloroform ausgezogen und der Rück stand im Ölvakuum destilliert. Das N-Acetyl-THDC ging bei 130 bis 140° 0,1 Torr über und wurde aus wenig absol. Äther umgelöst. Schmp. 7 bis 71°. Das N-Acetylprodukt des natürl. THDC schmolz bei 70°, de Mischschmp. lag bei der gleichen Temp.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Labo ratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Über die Auflösung von Eisen durch verdünnte Schwefelsäure im Magnetfeld.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Blaha.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Die von *F. Ehrenhaft*[1] gemachte Feststellung, daß beim Angriff vo verdünnter Schwefelsäure auf magnetisierte Eisenproben im Reaktions

[1] *F. Ehrenhaft*, Physic. Rev. **63**, 216, 461 (1943); **65**, 62, 287, 349 (1944) Acta Phys. Austr. **4**, 461 (1951).

produkt erhebliche Mengen Sauerstoff (bis zu 12%) nachgewiesen werden können, gaben Anlaß zu einer Wiederholung der Versuche, die teils mit der auch von *F. Ehrenhaft* benützten Anordnung, teils mit einer anderen Apparatur, bei der die Gasauffangvorrichtung nach *G. Wagner*[2] modifiziert worden war, ausgeführt wurden.

Die erste Versuchsreihe mit der *Ehrenhaft*schen Apparatur lieferte unter Verwendung von schwedischem Eisen (C = 0,03%, Si = 0,020%, Mn = 0,020%, P = 0,026%, S = 0,003%) und 2%iger Schwefelsäure (*Merck* p. A.) folgende Ergebnisse (Tab. 1):

Die angeführten Zahlen geben den Prozentsatz an, um den sich das entstandene gasförmige Reaktionsprodukt (100 . . . 120 ccm) nach Durchschütteln mit alkalischem Pyrogallol volumsmäßig verminderte.

Tabelle 1.

Ohne Magnetfeld	Mit Magnetfeld
0,4	0,9
0,7	2,0
0,7	1,1
0,8	2,0
0,4	0,9
0,6	0,5
0,3	0,5
0,2	0,4
0,6	1,0
0,6	0,6

Die Versuche zeigen eine starke Streuung in ihren Ergebnissen, die zwar für Korrosionsvorgänge solcher Art nicht außergewöhnlich ist, aber doch die Verwendung einer besseren Apparatur zweckmäßig erscheinen ließen, zumal verschiedene Einwände (Eindringen von Luftsauerstoff, Verwendung einfacher Gummistöpsel als Dichtungen, Art des Gasauffanges bei der langen Dauer eines Versuches) auf der Hand liegen.

Die zweite Versuchsreihe wurde nun mit einer der *Wagner*schen Apparatur sehr ähnlichen Anordnung durchgeführt, die die oben erwähnten Fehlerquellen praktisch ausschließt. Es ergaben sich hierbei folgende Resultate (Tabelle 2):

Hinsichtlich untersuchten Materials, Versuchsbedingungen usw. gilt dasselbe wie bei der in Tabelle 1 angeführten Versuchsreihe.

Tabelle 2.

Ohne Magnetfeld	Mit Magnetfeld
0,05	0,25
0,15	0,4
0,15	0,3
0,15	0,3
0,15	0,35
0,2	0,25
0,1	0,35
0,15	0,25

Außerdem konnte noch an einer kleinen Probe spektral reinen Eisens, wie es im Handel erhältlich ist, der Versuch durchgeführt werden; die Resultate waren (Tabelle 3):

Tabelle 3.

Ohne Magnetfeld	Mit Magnetfeld
0,05	0,1
0,05	0,1

(Übrige Versuchsbedingungen wie vorher.) Da der Meßfehler für alle angeführten Werte bei $\pm$ 0,05 liegt, läßt sich insbesondere aus den zuletzt angeführten Ergebnissen (Tabelle 3) keinerlei Schluß ziehen.

[2] *G. Wagner*, Mitt. Chem. Forsch.-Inst. Öst. 29 (1950); Mh. Chem. 82, 181 (1951).

Schließlich ergaben Versuche an im Vakuum geglühten Eisenproben (das Ausgangsmaterial war das gleiche wie für Tabelle 1 und 2), die mit einer neuen, verbesserten Anordnung von *G. Wagner* durchgeführt wurden[3], daß kein Sauerstoff im gasförmigen Reaktionsprodukt chemisch nachweisbar ist (das heißt der volumsmäßige Anteil bestimmt unter 10^{-6} liegt).

Die Tatsache des Auftretens von Sauerstoff in den früheren Versuchsreihen (Tabellen 2 und 3) ist offenbar auf im Eisen gelösten bzw. eingeschlossenen Sauerstoff zurückzuführen. Eine plausible Erklärung, weshalb bei angelegtem Magnetfeld eventuell eine größere Sauerstoffmenge nachgewiesen werden kann, gibt *G. Wagner*[3].

Die zweite Feststellung, die *F. Ehrenhaft*[1] im Zusammenhang mit dem beschriebenen Experiment machte, war eine *Abnahme* der *Polstärke* der *Alnico*-Permanentmagnete, die zur Magnetisierung der Proben während des Reaktionsablaufes dienten (beispielsweise eine Abnahme um 10% nach 24stündiger Versuchsdauer).

Trotz einer beträchtlichen Anzahl von Kraftflußmessungen, die mittels eines empfindlichen *Rawson*-Fluxmeters an mehreren *Alnico*-Magneten (Kraftfluß je etwa 29000 Maxwell) unter Abwandlung der Versuchsbedingungen durchgeführt wurden, konnte eine solche Abnahme bei einer Fehlergrenze von $\pm$ 100 Maxwell nicht gefunden werden, vorausgesetzt, daß der Magnet nicht zwischendurch etwa starken Erschütterungen oder Schlägen (z. B. durch Aufprallen eines Eisenankers auf die Polflächen) ausgesetzt war.

Ich danke Herrn Prof. Dr. *G. Wagner* von der Technischen Hochschule Wien für Rat und Unterstützung.

Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation.

V. kurze Mitteilung.

Von

G. Zigeuner und F. Hanus.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz und dem Forschungslaboratorium der Vianova-Kunstharz G. m. b. H. im Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 5. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

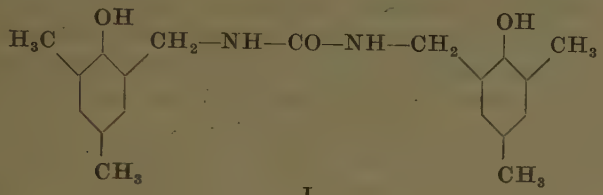
Im Verlauf seiner Untersuchungen über die Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation konnte *G. Zigeuner*[1, 2] zeigen, daß alkalisch gewonnene

[3] *G. Wagner*, Mh. Chem. 82, 774 (1951). — *G. Wagner* und *F. Blaha*, Nature (London) 168, 74 (1951).

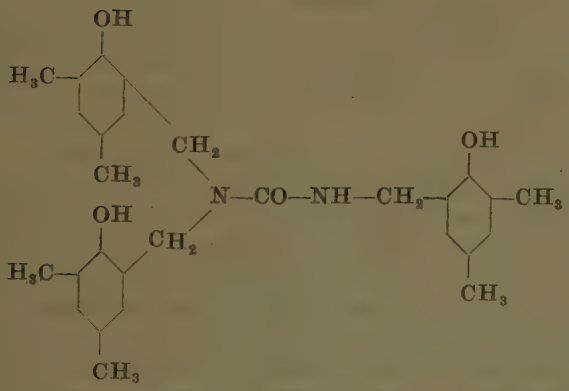
[1] *G. Zigeuner*, *W. Knierzinger* und *K. Voglar*, Mh. Chem. 82, 847 (1951).

[2] *G. Zigeuner*, Kunststoffe 41, 221 (1951).

hochschmelzende Carbamid-Formaldehyd-Kondensate durch 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium in die Oxyphenylcarbamide I und II gespalten werden. Analog verhalten sich die Veränderungsprodukte des Dimethylolharnstoffes, die durch Einwirkung von wäßrigem Alkali auf denselben entstehen[2].



I



II

Bei Aufklärung der Vorgänge, welche zur Trisoxybenzylcarbamidbildung führen, wurde nun das Verhalten des Dimethylolharnstoffes gegenüber 2,4-Xylenol nochmals untersucht und hierbei festgestellt, daß das auf übliche Weise durch Umsetzung von einem Mol Harnstoff mit zwei Molen Formaldehyd gewonnene Dioxymethylcarbamid bei Umsetzung mit 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium gleichfalls Trisoxybenzylcarbamid II ergibt, wenn auch das Oxybenzylderivat II hier in geringerer Menge als bei den eingangs erwähnten Kondensationen entsteht.

Für den Ablauf der Reaktionen, welche für die bei Umsetzung des Dimethylolharnstoffes mit 2,4-Xylenol beobachtete Trisoxybenzylcarbamidbildung maßgeblich sind, kommen u. a. folgende Möglichkeiten in Betracht:

1. Bei Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 2 entsteht neben dem hauptsächlich sich bildenden Dimethylolharnstoff auch in geringerer Menge Trimethylolharnstoff, welcher bei

Umsetzung mit 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium zum Trisoxybenzylcarbamid II reagiert. Nach dieser Ansicht wäre der auf übliche Art und Weise erhaltene Dimethylolharnstoff als ein Gemisch von Di- und Trimethylolharnstoff anzusehen. Hierzu steht die Tatsache in Analogie, daß die Kondensation von einem Mol Carbamid und einem Mol Formaldehyd nicht zu einem einheitlichen Monomethylolharnstoff, sondern zu einem Gemisch von Mono- und Dimethylolharnstoff führt.

2. Der im Gegensatz zur Auffassung von Punkt 1 bei Kondensation von einem Mol Carbamid und zwei Molen Formaldehyd einheitlich entstehende Dimethylolharnstoff reagiert unter Einfluß des Alkali zu Verbindungen mit tertiärem Stickstoff weiter, welche dann im sauren Medium in der schon früher diskutierten[1, 2] Weise durch 2,4-Dimethylphenol zum Trioxybenzylcarbamid II gespalten werden.

3. Der Dimethylolharnstoff wird erst durch bei der Kondensation wirksam werdende Einflüsse (Säure, Wärme usw.) zu Produkten mit tertiärem Stickstoff verändert. Diese reagieren mit 2,4-Xylenol zum Trisoxybenzylcarbamid II weiter.

4. Weiters ist möglich, daß der Dimethylolharnstoff unter Einfluß der bei der Spaltung angewendeten Ameisensäure Formaldehyd abspaltet. Der letztere kann, wie unsere Versuche zeigen, mit Bisprodukt I und 2,4-Xylenol zum Trisprodukt II kondensieren.

Wie die obige kurze Diskussion zeigt, ist zur Aufstellung endgültiger Aussagen über die Ursache des Auftretens von Trisoxybenzylcarbamid II bei Umsetzung des Dimethylolharnstoffes mit 2,4-Xylenol noch eine Reihe experimenteller Beweise notwendig. Zur Erbringung derselben werden derzeit am hiesigen Institut umfassende Untersuchungen durchgeführt.

Über das β-(Pyrrol-α)-äthylamin.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Eiter.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

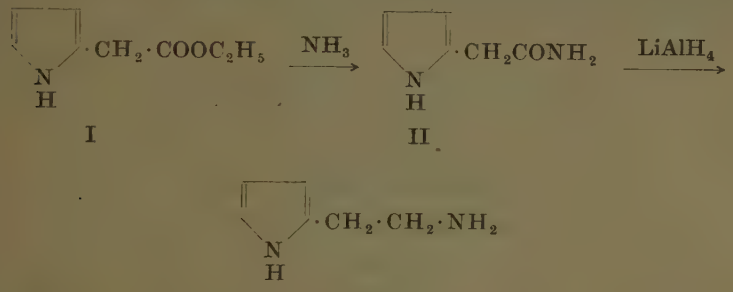
(Eingelangt am 9. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von *W. Kutscher* und *O. Klamerth*[1] wurde über Versuche zur Darstellung von histaminähnlichen Substanzen aus der Pyrrolreihe berichtet. Die Autoren hatten zuerst die Synthese des β-(Pyrrol-α)-äthylamins durchzuführen versucht; der von ihnen eingeschlagene Syntheseweg führte jedoch nicht zum Ziele.

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **286**, 190 (1951).

Da am hiesigen Laboratorium seit einiger Zeit Synthesen von Äthylaminen, welche in β-Stellung durch einen heterocyklischen Rest substituiert sind, aus anderen Gründen, über die in Kürze berichtet werden wird, durchgeführt wurden, war bereits im Zuge dieser Arbeiten das β-(Pyrrol-α)-äthylamin in guter Ausbeute erhalten worden.

Die Synthese ging von dem schon bekannten Pyrrol-α-essigsäureäthylester[2] (I) aus; durch Umsatz dieses Esters mit wäßrigem Ammoniak entstand in quantitativer Ausbeute das gut kristallisierte Pyrrol-essigsäureamid (II) vom Schmp. 121° (korr.). Dieses Säureamid, das in Äther



I II III

schwer löslich ist, wurde in ätherischer Lösung mit Lithium-Aluminiumhydrid reduziert. Die von uns zur $LiAlH_4$-Reduktion schwer löslicher Amide verwendete improvisierte Apparatur werden wir gelegentlich der oben angekündigten Arbeiten kurz beschreiben. Bei der Reduktion entstand in guter Ausbeute das β-(Pyrrol-α)-äthylamin (III) als farbloses, destillierbares Öl, welches mit Pikrinsäure ein orangegelbes Pikrat vom Schmp. 156° (korr.) u. Zers. lieferte.

Experimenteller Teil.

Pyrrol-α-essigsäureamid (II). 1,0 g Pyrrol-α-essigsäureäthylester, der durch Kondensation von Pyrrol mit Diazoessigester erhalten wurde, blieb nach dem Übergießen mit 20 ml konz. wäßr. Ammoniak über Nacht stehen. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks im Vak. kristallisierte das Säureamid alsbald aus der wäßr. Lösung aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus wenig Methanol umgelöst; weiße, graustichige Kristalle, die nach nochmaligem Umlösen aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle rein weiß wurden und den Schmp. 121° (korr.) besaßen. Bei der Destillation im Hochvak. zersetzt sich das Amid.

$C_6H_8ON_2$. Ber. C 58,04, H 6,50. Gef. C 57,93, H 6,40.

β-(Pyrrol-α)-äthylamin (III). 0,162 g Pyrrol-α-essigsäureamid, über P_2O_5 getrocknet, wurden in ätherischer Lösung mit 0,149 g $LiAlH_4$ solange reduziert, bis das gesamte Amid vom rückfließenden Äther gelöst worden war. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige $LiAlH_4$ tropfenweise

[2] *H. Fischer* und *H. Orth*, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I, S. 262.

mit Wasser gelöscht, filtriert und Kolben und Filterrückstand mehrmals mit Äther ausgewaschen. Sobald das Lösungsmittel abdestilliert war, verblieb ein farbloses Öl, das bei der anschließenden Destillation bei 0,1 Torr und 80° Luftbadtemp. als wasserhelles Öl überging. Ausbeute 75 mg.

Pikrat des β-(Pyrrol-α)äthylamins. Zur Charakterisierung des bei der $LiAlH_4$-Reduktion entstandenen Amins wurde dieses mit benzolischer Pikrinsäure in üblicher Weise in das Pikrat überführt. Erst nach längerem Kochen mit überschüssiger benzolischer Pikrinsäure beginnt das Basenpikrat zu kristallisieren. Nach dem Umlösen aus Methanol erhält man orangegelbe Kristalle vom Schmp. 156° (korr.) u. Zers.

$C_6H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 42,48, H 3,86. Gef. C 42,29, H 3,42.

Die thermische Zersetzung von Benzoylperoxyd in Cyclohexenlösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und **E. Kindl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Bei unseren orientierenden Versuchen über die Hemmung des Benzoylperoxydzerfalles durch Benzochinon in verschiedenen Lösungsmitteln fielen die Ergebnisse an Cyclohexen etwas aus dem Rahmen[1]. Die Geschwindigkeit der ungehemmten Zersetzung war etwa nur halb so groß wie die der gehemmten in anderen Lösungsmitteln, ein Verhalten, das mit den dort entwickelten Vorstellungen vom Reaktionsmechanismus der Zersetzung nicht gut vereinbar war.

Es stand uns damals nur eine kleine Menge eines Cyclohexens unbekannter Herkunft zur Verfügung; um die Ergebnisse zu überprüfen, haben wir Cyclohexen aus Cyclohexanol mit Kaliumbisulfat hergestellt und nach entsprechender Reinigung für unsere Versuche verwendet. Es wurden Zersetzungsversuche bei 80° C mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd auf 1 Mol Cyclohexen unter Zusatz verschiedener Mengen von Benzochinon ausgeführt (Tabelle 1).

Tabelle 1.

$2 \cdot 10^{-3}$ Mole Benzoylperoxyd auf 1 Mol Cyclohexen bei 80°.

Benzochinon, Mole/Mol Cyclohexen	0		$1{,}13 \cdot 10^{-4}$		$2{,}65 \cdot 10^{-4}$	$4{,}90 \cdot 10^{-4}$
Reaktionsdauer, Stdn.	0,5	1	0,5	1	1	1
Peroxydumsatz, % ...	6,35	12,6	7,06	14,16	15,68	16,62
	6,18	12,9	7,48	14,22	15,98	16,66

[1] *J. W. Breitenbach* und *E. Kindl*, Mh. Chem. 81, 1145 (1950).

Die kleine Zersetzungsgeschwindigkeit (6,5%/Std.), die wir früher hne Chinonzusatz erhalten haben, kann nicht reproduziert werden. in gut gereinigtes Cyclohexen zeigt vielmehr ein durchaus normales erhalten. Die Zunahme der Geschwindigkeit bei Gegenwart von Chinon, ie wir schon früher festgestellt haben, wird allerdings bestätigt. Die erhältnisse sind ähnlich den in Toluollösung vorliegenden. Neben der emmung durch Benzochinon in einer Reihe von Lösungsmitteln gibt s also andere Systeme, in denen das Chinon einen gegenteiligen Effekt, ämlich einen zusätzlichen Peroxydumsatz hervorruft. Die hier mit-eteilten Zahlen zeigen, daß diese Zunahme der Zersetzungsgeschwin-igkeit in erster Näherung der Wurzel aus der Chinonkonzentration roportional ist.

Das Verhalten von Natriumchlorit an der Quecksilbertropfkathode.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Eingelangt am 18. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jan. 1952.)

Bei dem großen technischen Interesse von Natriumchlorit besteht edarf an einer sauberen chemischen oder physikalisch-chemischen, nalytischen Methode, die es gestattet, Chlorit neben Chlor anderer ertigkeitsstufen in Lösung *spezifisch* und, wenn möglich, *quantitativ* erfassen. Da sich Chlorit bereits in schwach saurer Lösung zu Chlor-oxyd zersetzt, kommen nur neutrale bzw. alkalische Lösungen in Frage. s wurde versucht, diese Lücke auf *polarographischem Wege* zu füllen.

Über das polarographische Verhalten von Chlorit konnte in der teratur *nichts* gefunden werden; von Chlorat ist bekannt, daß es an r Hg-Tropfkathode nicht reduzierbar ist. Die Reduktionspotentiale r beiden möglichen Halbketten

$$_2O + ClO_2' + 2\,e = 2\,OH' + ClO' \quad \text{und} \quad 2\,H_2O + ClO_2' + 4\,e = 4\,OH' + Cl'$$

rechnen sich für 1n Lösungen zu $+0{,}59$ und $+0{,}76$ V (geg n-Wasser-offelelektrode). Diese Zahlen allein besagen natürlich für das polaro-aphische Verhalten nichts; so sollte Chlorat, das bekanntlich sehr hwer reduzierbar ist, das heißt eine hohe Überspannung erfordert, in NaOH bei einem Potential von nur $+0{,}35$ V (geg. n H_2/H^+-E.) zu lorit reduziert werden.

Aufnahmen von $NaClO_2$ (Präparat Degussa) in 1n NaOH als Grund-ktrolyt gaben bei etwa $-1{,}0$ V gegen die ges. Kalomelelektrode

(K. E.) eine Stufe mit wohlausgebildetem Diffusionsstrom. Im Verlaufe weiterer Aufnahmen zeigte diese Stufe einige Besonderheiten, auf die hier kurz eingegangen werden soll und die in einer ausführlichen Veröffentlichung in dieser Zeitschrift zusammengefaßt werden sollen.

Insgesamt wurden bisher drei Präparate von Natriumchlorit verschiedener Herkunft (2 Degussa-Präparate, 1 I. G.-Präparat 1944) untersucht. Alle zeigten in 1 n NaOH eine Welle bei — 1,0 V geg. ges. K. E., deren Höhe dem verschiedenen Natriumchloritgehalt der Präparate (durchschnittlich 80%) entsprach. Da, wie wir feststellen konnten, die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlorit und Sulfit in diesen alkalischen Lösungen sehr gering ist, wurde stets 0,1n Na_2SO_3 zum Entfernen des Luftsauerstoffs verwendet. Zerstört man das ClO_2'-Ion mit schwefeliger Säure, verkocht den Überschuß SO_2, macht alkalisch und nimmt neuerlich auf, so erhält man keine Stufe mehr. Diese ist also an das Chlorition gebunden.

Für die *Konzentrationsabhängigkeit* ergab sich in 1n NaOH keine lineare Beziehung, doch ist die Stufenhöhe eine eindeutig reproduzierbare Funktion der Chloritkonzentration; noch 10^{-6} m $NaClO_2$-Lösungen geben eine ausgeprägte Stufe. Das Halbwellenpotential $E_{1/2}$ verschiebt sich mit kleineren Konzentrationen an Chlorit zu positiveren Werten. Die Stufenhöhe, verglichen mit einer äquivalenten Bleistufe in NaOH, würde einer 1-Elektronenreduktion entsprechen. Die Gültigkeit der *Ilkovic*-Gleichung wird noch geprüft werden. Die reziproke Steigung im $\log i/(i_d - i)$ gegen E-Diagramm beträgt im Mittel 80 mV; der Vorgang ist daher als irreversibel anzusehen. — Chloridionen üben keinen Einfluß auf die Stufe aus (in den Präparaten ist etwa 10% NaCl enthalten; auch weiterer Zusatz von KCl bleibt sowohl auf die Stufenhöhe wie auf $E_{1/}$ praktisch ohne Wirksamkeit). Zusatz von Chlorat (die Präparate sind chloratfrei) bewirkt ebenfalls keine Veränderung der Stufe. Der Einfluß von Hypochlorit (in den Präparaten nicht vorhanden), das in alkalischer Lösung mit Chlorit reagiert[1] und selbst polarographisch wirksam ist[2] wurde noch nicht untersucht. — Während also die Gesamtionenstärke nur geringe Wirkung auf die Stufe zeigt (KCl-Zusätze!), ergab sich eine Abhängigkeit sowohl der Stufen*höhe* als auch des $E_{1/2}$ von der H-Ionenkonzentration[3], in dem Sinne, daß die Stufenhöhe zwischen pH = 1 und pH = 15 ein stark ausgeprägtes *Maximum* erreicht, wobei sie nach niederen und höheren pH-Werten enorm absinkt. Das Halbstufenpotential scheint im Maximalbereich der Stufenhöhe seine relativ positivsten Werte zu durchlaufen. Der Befund deutet darauf hin, daß offenbar

[1] *F. Förster* und *P. Dolch*, Z. Elektrochem. **23**, 137 (1917).
[2] *E. N. Jenkins*, J. chem. Soc. London **1951**, 2627.
[3] Vgl. *J. J. Lingane* und *L. W. Niedrach*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 19 (1949).

eine ganz bestimmte, nur in dem oben erwähnten pH-Gebiet existierende Form bzw. ein solcher Komplex des ClO_2' der Reduktion unterliegt. — Der sonst beobachtete Einfluß mehrwertiger Kationen auf kathodische Anionenstufen konnte in unserem Falle *nicht* gefunden werden. Im Gegenteil, $NaClO_2$ gibt in ges. $Ba(OH)_2$ keine Stufe; die Stufe in 1n NaOH ihrerseits verschwindet bei steigendem Zusatz von Ca- und Mg-Ionen, was auf eine neue Komplexbildung zurückgehen könnte. Auch in 1n LiOH — Li benimmt sich ja meist erdalkaliähnlich — erhält man keine Stufe; dagegen kann man 1 n KOH statt 1n NaOH als Grundelektrolyt verwenden. — Als letzte Eigenheit sei die merkwürdige Form der Welle beschrieben. Der Strom steigt zunächst bis zum Diffusionsstrom an, *nimmt* dann aber von einem kritischen Potentialbereich (um — 1,6 V geg. ges. K. E.) an wieder bis auf nahezu Null *ab*. Dieser Abfall ist in voller Ausbildung nur in verdünnten Laugen, wo der Endstromanstieg des Grundelektrolyten relativ negativ liegt, zu beobachten, oder auch bei ganz geringen Chloritkonzentrationen, wo die Stufe, wie bereits erwähnt, positiver erscheint. Bei hohen Laugenkonzentrationen, wo der Endstrom des Grundelektrolyten positiver einsetzt und die Stufe negativer auftritt, erhält man eine normale polarographische Welle ohne Abfall. Bei allen anderen Bedingungen zeigt sich ein Abfall bis zum Schnittpunkt mit dem Anstieg des Endstromes. Eine Reaktion des herandiffundierenden Chloritions mit dem Reduktionsprodukt[4] ist angesichts des wohlausgebildeten Diffusionsstromes der Welle unwahrscheinlich und wurde durch die Aufnahme von Stromzeitkurven ausgeschlossen. Diese merkwürdige Erscheinung steht aber nicht vereinzelt da. *Kryukova*[5] berichtet nämlich über eine ähnliche Beobachtung bei der Reduktion des Persulfations an der Hg-Tropfkathode. Als Grund für den Abfall des Diffusionsstromes nimmt sie die abstoßende Wirkung der sich immer stärker negativ aufladenden Hg-Kathode auf das gleichsinnig geladene Anion an. Dort tritt allerdings die Erscheinung bei *wesentlich* kleineren Leitsalzkonzentrationen auf (0,001n Na_2SO_4) und verschwindet in 1n Na_2SO_4 ganz, was mit der Kompensation des Abstoßeffektes durch die Kationenschicht an der Elektrodenoberfläche gedeutet wird. In unserem Falle tritt jedenfalls der Abfall noch bei viel größeren Leitsalzkonzentrationen auf (3 n NaOH).

Weitere Versuche werden die hier aufgezeigten Erscheinungen quantitativ klären; doch erscheint damit das noch relativ wenig ausgebaute Gebiet der Anionenreduktionen an der Quecksilbertropfkathode um ein weiteres Beispiel bereichert.

Herrn *E. Berger* danke ich für die Aufnahme der Polarogramme.

[4] Vgl. *W. Hans* und *M. v. Stackelberg*, Z. Elektrochem. **54**, 62 (1950).
[5] *T. A. Kryukova*, ref. in Chem. Abstr. **43**, 6052 e (1949).

Erratum.

In der Arbeit „Vergleichende Untersuchungen an den mit Wasser fällbaren Anteilen von Organosolvligninen der europäischen Fichte“ von *A. Wacek* und *J. Hlava* [Mh. Chem. 82, .1046 (1951)] soll es auf S. 1049, Anmerkung 13 statt D. R. P. 53274 richtig heißen: D. R. P. 532.741.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springe Verlag, Wien 1, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Gagliardi, E. und W. Pilz. Über die analytische Verwendung von Trithiokohlensäure. 1. ... 54

Höfling, E., H. Lieb und W. Schöniger. Untersuchungen über das Verhalten keto-enol-tautomerer Substanzen gegenüber Lithiumaluminiumhydrid ... 60

Prey, V. und E. Waldmann. Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues. II. Mitt. ... 65

Bretschneider, H. und K. Biemann. Neue Verbindungen mit dem Grundskelett synthetischer Östrogene. I. ... 71

Petuely, F. und U. Künßberg. Die Erfassung der Endiol-(α)-α-carbonyl-Gruppierung mit Tillmans' Reagens und der polarographisch-anodischen Oxydationsstufe ... 80

Schauenstein, E. und E. Ziegler. Ein Elektronenleitungseffekt bei 4,4'-Dioxybenzophenon ... 95

Zigeuner, G. und Th. Völker. Mikroanalysen: E. Wiesenberger und M. Sobotka. Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehydharzen. XXV. Mitt. ... 100

Galinovsky, F., O. Vogl und R. Weiser. Synthese des β-(α-Piperidyl)-propionaldehyds. Zur Frage der Konstitution des Pelletierins ... 114

Eiter, K. und E. Sackl. D,L-Desoxy-chloromycetin ... 123

Limontschew, W. Über Orthobenzotetraphenyldifurfuran. 2. Mitt. ... 137

Rebek, M. Induktionseffekt oder Elektronenzug ... 144

Windmaisser, F. und F. Stöckl. Beiträge zur Kenntnis basischer Alkalisulfate und Selenate ... 151

Klamann, D. und F. Drahowzal. Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktionsweise des Pyridins ... 154

Gutmann, V. Komplexe Chloride III. ... 159

Gutmann, V. Das Solvosystem Phosphoroxychlorid I. ... 164

Mache, H., W. Kozak und A. Zappe. Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Methan-Luftgemischen in der Nähe der Zündgrenzen ... 171

Holzer, K., E. Ziegler und A. Zinke. Mikroanalysen: E. Wiesenberger und M. Sobotka. Synthese des Naphtho-(2',3':2,3)-benzanthrens ... 180

Schmid, L., W. Swoboda und M. Wichtl. Die Synthese des p-Chlormethylacetophenons ... 185

Konopik, N. und J. Zwiauer. Über Antimontetroxyd ... 189

Kratzl, K. und I. Keller. Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäure. 5. Mitt. ... 197

Kratzl, K. und I. Keller. Über die Sulfitierung von Ligninpräparaten und Spaltung der gebildeten Ligninsulfosäuren zu Vanillin und Acetaldehyd 205

Lichl, H. Über die quantitative Auswertung von Elektrophoresediagrammen auf Filtrierpapier. II. Mitt. ... 210

Jowotny, H., E. Bauer, A. Stempfl und H. Bittner. Über die Systeme: Platin—Zink und Platin—Kadmium ... 221

Jowotny, H. und B. Glatzl. Neue Vertreter ternärer Verbindungen mit C1-Struktur ... 237

Galinovsky, F., O. Vogl und W. Moroz. Synthese des Tetrahydro-desoxycytisins ... 242

Laha, F. Über die Auflösung von Eisen durch verdünnte Schwefelsäure im Magnetfeld. (Kurze Mitt.) ... 248

Zigeuner, G. und F. Hanus. Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. V. kurze Mitt. ... 250

Liter, K. Über das β-(Pyrrol-α)-äthylamin. (Kurze Mitt.) ... 252

Preitenbach, J. W. und E. Kindl. Die thermische Zersetzung von Benzoylperoxyd in Cyclohexenlösung. (Kurze Mitt.) ... 254

Konopik, N. Das Verhalten von Natriumchlorit an der Quecksilbertropfkathode. (Kurze Mitt.) ... 255

APR 2 5 1952

FILED IN STACKS

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:
Professor Karl Myrbäck, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:
Fil. lic. Håkan Winberg, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:
Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Hassel (Pres.), A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 8.50 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nørregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

S P R I N G E R - V E R L A G I N W I E N I

Soeben erschienen:

Anorganische Chemie auf physikalisch-chemischer Grundlage. Von Dr. phil. **Alfons Klemenc**, o. Professor an der Technischen Hochschule und Privatdozent an der Universität in Wien. Mit 117 Textabbildungen. XIX, 430 Seiten. 1951.
Ganzleinen S 120.—, DM 24.—, $ 5.70, sfr. 24.50

Elektrochemie. Theoretische Grundlagen und Anwendungen. Von Dr. **Giulio Milazzo**, Istituto Superiore di Sanità, Rom, Prof. Inc. für Elektrochemie an der Universität Rom. Neubearbeitung der ersten italienischen Auflage. Ins Deutsche übertragen von Dr. W. Schwabl, Wien. Mit 108 Textabbildungen. XIII, 419 Seiten. Lex.-8°. 1952.
Ganzleinen S 180.—, DM 36.—, $ 8.60, sfr. 37.40

Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe geordnet nach angreifenden Stoffen. Von Dr. techn. **Franz Ritter**, Leoben-Linz. Dritte, erweiterte Auflage. Mit 29 Textabbildungen. IV, 283 Seiten. Lex.-8°. 1952.
Ganzleinen S 172.—, DM 34.50, $ 8.20, sfr. 35.60

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria